



Ana Raquel Alonso Martins Vitorino

Licenciada em Engenharia de Materiais

Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos à base de silanos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Eng. Daniel Henrique Jácome de Azevedo Costa

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Ribeiro Miranda Borges
Arguente: Professora Doutora Elvira Maria Correia Fortunato
Vogais: Eng. Daniel Henrique Jácome de Azevedo Costa
Professora Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira



Dezembro de 2011

Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos à base de silanos

Copyright © Ana Raquel Alonso Martins Vitorino, 2011

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Este trabalho que agora chegou ao fim não representa apenas o meu esforço, mas também o contributo de diversas pessoas às quais gostaria de agradecer, contributo esse que foi demonstrado de diferentes formas, quer por conselhos, apoio ou amizade.

Gostaria de agradecer à Prof. Doutora Isabel Ferreira pela disponibilidade para tirar as minhas dúvidas, assim como das sugestões para ultrapassar as dificuldades e orientar este trabalho, sem a sua ajuda não teria conseguido.

Queria deixar um agradecimento ao Eng. Daniel Costa, pelas orientações e conselhos que me deu, que devido às suas obrigações profissionais não o permitiram ajudar mais.

Queria mostrar o meu agradecimento ao Prof. Doutor Rodrigo Martins e à Prof. Doutora Elvira Fortunato pela oportunidade de executar este trabalho nas instalações do CENIMAT.

Gostaria de agradecer ao Eng. Gonçalo Gonçalves pela ajuda e disponibilidade para os tratamentos de plasma.

Ao Hugo Fernandes, meu namorado, pelo amor demonstrado, por ter estado ao meu lado desde o início desta jornada académica que agora termina, e por me motivar a ultrapassar as dificuldades que surgiram ao longo deste trabalho e não só.

Queria agradecer à minha família pelo apoio e por sempre me incutirem a continuar os estudos, em especial à minha mãe, por todo o apoio que me deu e exemplo de força de vontade para ultrapassar os obstáculos da vida.

Ao colega e amigo Rafael Santos pelo companheirismo demonstrado ao longo de praticamente todo o curso, em particular nos últimos dois anos e especialmente pelas tão necessárias pausas do estudo. Neste trabalho quero também agradecer o seu contributo fotográfico.

Queria também agradecer a todos os meus amigos que me proporcionaram momentos de alegria e de abstracção do trabalho, que por vezes estava mesmo a precisar, mas em particular à Joana Rocha, pela amizade de longa data, à Sara Gil e à Andreia Alexandrino.

Mais uma vez, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido na Magpower, uma empresa de produção e montagem de concentradores solares fotovoltaicos, em conjunto com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e o CENIMAT.

Com este trabalho pretendeu-se estudar técnicas alternativas à deposição de um filme fino polimérico promotor de adesão, na superfície das células solares. As técnicas estudadas foram: pulverização com e sem aquecimento das células, *spin coating* e *dip coating*. Foram também realizados pré-tratamentos de plasma de oxigénio de modo a melhorar a adesão do filme à célula.

Os filmes obtidos foram caracterizados ao nível da sua uniformidade e espessura, através de microscopia óptica e perfilometria. Para os filmes produzidos em substrato de vidro, determinou-se também a sua transmitância.

Por último, de modo a avaliar a qualidade dos filmes como promotores de adesão, foram escolhidas as melhores amostras de cada técnica e testadas segundo os padrões de teste de adesão da empresa.

Palavras-chave: silanos; filmes finos, pulverização, *spin coating*, *dip coating*.

Abstract

This work was developed in Magpower, a company that produces and assembles photovoltaic solar concentrators, in partnership with the Faculdade de Ciências e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa and CENIMAT:

This work aimed to study alternative techniques to the deposition of a thin film polymer adhesion promoter on the surface of solar cells. The techniques studied were spray with and without heating the cells, spin coating and dip coating. Also some pretreatment of oxygen plasma were made to improve the adhesion of the film to the cell.

The films were characterized in terms of uniformity and thickness, using optical microscopy and profilometry. For films produced on glass substrate was also determined their transmittance.

Finally, in order to assess the quality of films as adhesion promoters, we selected the best samples of each technique and tested according to the company's testing standards.

Keywords: silanes; thin films; spray; spin coating; dip coating.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xii
1. Objectivo	1
2. Introdução Teórica	3
2.1. Concentradores Solares Fotovoltaicos.....	3
2.2. Materiais	4
2.2.1. Silicone	5
2.2.2. Silanos	6
3. Técnicas de deposição e de caracterização	9
3.1. Pulverização	9
3.1.1. Princípio de funcionamento	9
3.1.2. Descrição do pulverizador utilizado	11
3.1.3. Procedimento experimental	11
3.2. Spin Coating.....	12
3.2.1. Procedimento experimental	13
3.3. Dip Coating.....	14
3.3.1. Procedimento experimental	14
3.4. Plasma de oxigénio.....	15
3.5. Técnicas de caracterização.....	16
3.5.1. Perfilometria	16
3.5.2. Microscopia óptica	16
3.5.3. Espectroscopia do visível.....	17
3.6. Testes de adesão.....	17
3.6.1. Procedimento experimental	18
4. Tratamento de Resultados.....	19
4.1. Pulverização	21
4.1.1. Influência da distância.....	21
4.1.2. Influência da abertura da agulha	23
4.1.3. Influência do tempo de deposição.....	26
4.1.4. Influência da pressão de pulverização	27

4.1.5.	Pulverização em células solares	31
4.2.	Spin Coating.....	35
4.2.1.	Influência do tempo de rotação	35
4.2.2.	Influência da velocidade de rotação	38
4.2.3.	Influência do volume de solução.....	39
4.3.	Dip Coating	40
4.3.1.	Influência do tempo de imersão	41
4.3.2.	Influência do número de imersões	42
4.4.	Plasma de Oxigênio	43
4.5.	Testes de Adesão.....	45
4.5.1.	Aplicação de força rotacional	45
4.5.2.	Aplicação de uma tensão de corte	47
5.	Conclusões.....	53
6.	Perspectivas futuras	55
7.	Bibliografia	57

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Princípio de funcionamento de um concentrador solar fotovoltaico com um elemento óptico secundário (adaptado de [1]).	3
Figura 2.2 – Estrutura típica de uma célula solar de alto rendimento [4].	3
Figura 2.3 – Esquematização do acoplamento do prisma à célula.	4
Figura 2.4 – Esquema de aplicação de um primário promotor de adesão, entre o adesivo e o(s) aderente(s).	4
Figura 2.5 – Comparação entre estruturas, (adaptado de [9]).	5
Figura 2.6 – Estrutura química do Polidimetilsiloxano [10].	6
Figura 2.7 – Esquematização das reacções que os silanos sofrem na superfície do substrato de modo a promoverem a adesão (adaptado de [12]).	7
Figura 2.8 – Esquematização do mecanismo de ligação pela criação de uma rede de interpenetração [14].	7
Figura 3.1 – Componentes principais de uma pistola de <i>spray</i> típica; A – bocal do ar, B – bocal do fluído, C – agulha, D – Controlo do fluxo de ar, E – Controlo do fluxo do fluído, F – punho, G – conexão da entrada de ar, H – gatilho, I – válvula de ar, J – entrada do fluído [16].	9
Figura 3.2 – Detalhe do local onde ocorre a atomização.	10
Figura 3.3 – Comparação entre diferentes configurações do depósito do fluído e respectiva entrada na pistola. [8].	10
Figura 3.4 – Pistola de pulverização; A – Bocal; B – distância entre o bocal e a amostra; C – controlador do fluxo de fluído; D – Mangueiras de ar; E – tubo de alimentação do fluído.	11
Figura 3.5 – Controlador semi-automático; A – gatilho; B – controlador da pressão de pulverização; C – controlo do tempo de pulverização.	11
Figura 3.6 – Pulverização da solução de silanos na superfície da célula solar.	12
Figura 3.7 – Etapas para a obtenção de um filme fino por spin-coating [19].	13
Figura 3.8 – Evaporador centrífugo.	13
Figura 3.9 – Esquematização de deposição por <i>dip coating</i> [20].	14
Figura 3.10 – <i>Dip coating</i> : Célula solar imersa na solução de silanos.	14
Figura 3.11 – Equipamento de plasma utilizado neste trabalho.	15
Figura 3.12 – Microscópio <i>Olympus BX51</i> .	16
Figura 3.13 – Modos de falha de um adesivo, (adaptado de [13]).	17
Figura 3.14 – Esquematização da aplicação do torque.	18
Figura 3.15 – Esquematização da aplicação de força para remover o prisma.	18
Figura 4.1 – Superfície da célula da solar sem revestimento com uma ampliação de 50x.	19
Figura 4.2 – Amostra de referência: imagem da zona central da célula - ampliação de 50x.	19
Figura 4.3 - Amostra de referência: imagem de um dos cantos da célula - ampliação de 50x.	19
Figura 4.4 - Perfil da Amostra de referência na zona central da célula ao longo de 1mm.	20
Figura 4.5 – Perfil da amostra de referência: ampliação na zona entre contactos.	20
Figura 4.6 - Transmitância vs. Comprimento de onda para a amostra de referência e respectivo substrato.	21
Figura 4.7 – Amostra 4, obtida com uma distância de 4,9cm.	22
Figura 4.8 – Amostra 12, obtida com uma distância de 6,4cm.	22
Figura 4.9 – Amostra 4, limite do filme – ampliação 50x.	22
Figura 4.10 – Amostra 12, limite do filme – ampliação 50x.	22
Figura 4.11 – Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 4 e 12.	23

Figura 4.12 – Perfil da amostra 4.	23
Figura 4.13 – Perfil da amostra 12.	23
Figura 4.14 – Amostra 3, obtida com $\frac{3}{4}$ de volta de abertura da agulha.....	24
Figura 4.15 – Amostra 7, obtida com $\frac{1}{2}$ volta de abertura da agulha.....	24
Figura 4.16 – Amostra 3: A – Zona central, B – Zona periférica, C – Limite do filme.....	24
Figura 4.17 – Amostra 3, zona central (A) – ampliação 50x.....	24
Figura 4.18 – Amostra 3, zona periférica (B) – ampliação 50x.....	24
Figura 4.19 – Amostra 3, limite do filme (C) – ampliação 50x.	24
Figura 4.20 - Amostra 7, zona central – ampliação 50x.	25
Figura 4.21 - Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 3 e 7.	25
Figura 4.22 – Perfil da amostra 3.	25
Figura 4.23 – Perfil da amostra 7.	25
Figura 4.24 – Amostra 10, obtida com um tempo de pulverização de 0,50s.	26
Figura 4.25 – Amostra 12, obtida com um tempo de pulverização de 0,10s.	26
Figura 4.26 – Amostra 10 – ampliação 50x.	26
Figura 4.27 – Amostra 12 – ampliação 50x.	26
Figura 4.28 - Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 10 e 12.....	27
Figura 4.29 – Perfil da amostra 10.	27
Figura 4.30 – Perfil da amostra 12.	27
Figura 4.31 – Amostra 5, obtida com uma pressão de 2bar.	28
Figura 4.32 – Amostra 6, obtida com uma pressão de 0,50bar.	28
Figura 4.33 – Amostra 5, limite do filme – ampliação 50x.....	28
Figura 4.34 – Amostra 6, limite do filme – ampliação 50x.....	28
Figura 4.35 – Amostra 5, zona central – ampliação 50x.	29
Figura 4.36 – Amostra 6, zona central – ampliação 50x.	29
Figura 4.37 - Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 5 e 6.	29
Figura 4.38 – Perfil da amostra 5.	29
Figura 4.39 – Perfil da amostra 6.	29
Figura 4.40 – Célula solar com revestimento obtido por pulverização – ampliação 50x.	31
Figura 4.41 – Célula solar com revestimento obtido por pulverização – ampliação 50x.	31
Figura 4.42 – Perfil da amostra obtida por pulverização.	32
Figura 4.43 – Amostra obtida por pulverização com pré-tratamento de plasma de oxigénio – ampliação 50x.	33
Figura 4.44 – Amostra T ₁ – ampliação 50x.	33
Figura 4.45 – Amostra T ₂ – ampliação 50x.....	33
Figura 4.46 – Amostra T ₃ – ampliação 50x.....	33
Figura 4.47 – Perfil da amostra T ₃	34
Figura 4.48 – Amostra 4, obtida com o tempo de rotação de 15s – ampliação 50x.....	35
Figura 4.49 - Amostra 5, obtida com o tempo de rotação de 20s – ampliação 50x.	35
Figura 4.50 – Amostra 6, obtida com o tempo de rotação de 25s – ampliação 50x.....	35
Figura 4.51 – Perfil da zona entre contactos da amostra 4, 5 e 6, variando o tempo de rotação sendo 15, 20 e 25s, respectivamente, associado a uma imagem da zona onde foi efectuada a perfilometria.	36
Figura 4.52 – Amostra 4, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.	37
Figura 4.53 – Amostra 5, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.	37

Figura 4.54 – Amostra 6, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.	37
Figura 4.55 – Perfil do revestimento obtido por <i>spin coating</i> , entre os contactos laterais.....	37
Figura 4.56 – Amostra 2, obtida com uma velocidade de rotação de 1600 rpm – ampliação 50x.	38
Figura 4.57 – Amostra 5, obtida com uma velocidade de rotação de 1400 rpm – ampliação de 50x.	38
Figura 4.58 - Amostra 8, obtida com uma velocidade de rotação de 1200 rpm – ampliação 50x.	38
Figura 4.59 - Perfil da zona entre contactos da amostra 2.	39
Figura 4.60 – Perfil da zona entre contactos da amostra 8.	39
Figura 4.61 – Amostra 1, obtida com um volume de 20 µL de solução de silanos – ampliação 50x.	40
Figura 4.62 – Amostra 10, obtida com um volume de 10 µL de solução de silanos – ampliação 50x.	40
Figura 4.63 – Perfil do filme da amostra 10.	40
Figura 4.64 – Amostra 1, obtida com uma imersão de 1 segundo – ampliação 50x.	41
Figura 4.65 - Amostra 4, obtida com uma imersão de 5 segundos – ampliação 50x.....	41
Figura 4.66 – Perfil da amostra 1.	41
Figura 4.67 – Perfil da amostra 4.	41
Figura 4.68 – Amostra 2, obtida com 2 imersões de 1s cada – ampliação 50x.	42
Figura 4.69 - Amostra 2, obtida com 3 imersões de ____1s cada – ampliação 50x.	42
Figura 4.70 – Perfil da amostra 2.	42
Figura 4.71 - Perfil da amostra 3.	42
Figura 4.72 – Imagem captada ao microscópio (ampliação 50x) de uma gota de silicone na superfície da Amostra P2B em t=0min.....	44
Figura 4.73 – Imagem captada ao microscópio (ampliação 50x) de uma gota de silicone na superfície da Amostra P2B em t=5min.....	44
Figura 4.74 – Amostra Pul2, antes da aplicação de força.	45
Figura 4.75 – Amostra Pul2, após a aplicação de uma ligeira força.....	46
Figura 4.76 – Amostra Pul2, após a aplicação de uma força mais intensa.	46
Figura 4.77 – Amostra obtida por transferência, após a aplicação de uma força.	47
O fenómeno de delaminação ocorreu em todas as amostras estudadas, podendo ter ocorrido em zonas diferentes da amostra e em menor ou maior grau. Nas figuras seguintes podem-se observar as zonas de delaminação de algumas das amostras com revestimento produzidos por <i>dip coating</i> (Figura 4.78) por <i>spin coating</i> (Figura 4.79) e por pulverização (Figura 4.80), exemplificativas de como a delaminação ocorreu nas diferentes amostras.	47
Figura 4.81 – Delaminação na amostra DC2.	47
Figura 4.82 – Delaminação na amostra SC2.....	47
Figura 4.83 – Delaminação na amostra P1.....	47
Figura 4.84 – Superfície de fractura da célula da amostra Pul2, após a remoção do prisma.	48
Figura 4.85 – Ampliação da zona da célula sem adesivo (amostra Pul2).....	48
Figura 4.86 – Superfície de fractura do prisma, amostra Pul2.....	49
Figura 4.87 – Superfície de fractura da célula solar na amostra obtida por transferência.....	49
Figura 4.88 – Superfície de fractura do prisma, na amostra obtida por transferência.....	50

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição por pulverização.	12
Tabela 3.2 – Parâmetros de deposição <i>spin coating</i>	13
Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição da técnica de <i>dip coating</i>	14
Tabela 3.4 – Parâmetros do tratamento de plasma de oxigênio.....	15
Tabela 3.5 – Parâmetros do varrimento da perfilometria.	16
Tabela 4.1 – Espessuras do filme obtido por transferência.	20
Tabela 4.2 – Parâmetros de deposição por pulverização para cada amostra.	21
Tabela 4.3 – Resumo das propriedades do filme obtido por pulverização.....	30
Tabela 4.4 – Parâmetros de deposição por <i>Spin Coating</i> para cada amostra.	35
Tabela 4.5 – Espessuras das amostras obtidas por <i>Spin Coating</i> , com diferentes tempos de rotação.	38
Tabela 4.6 – Espessuras das amostras obtidas por <i>Spin Coating</i> , com diferentes velocidades de rotação.	39
Tabela 4.7 – Parâmetros de deposição por <i>dip coating</i> para cada amostra.....	40
Tabela 4.8 – Espessura e rugosidade das amostras obtidas por <i>dip coating</i>	41
Tabela 4.9 – Resumo das características dos filmes obtidos por <i>dip coating</i>	43
Tabela 4.10 – Valores da razão da área final e área inicial de uma gota silicone na superfície de células solares com e sem tratamento de plasma.	44
Tabela 4.11 – Percentagem de adesivo que permaneceu na superfície da célula.	50
Tabela 4.12 – Escala relativa da força necessária para remover o prisma em cada amostra. ...	51

1. Objectivo

Este trabalho foi desenvolvido na Magpower, uma empresa de produção e montagem de concentradores solares, em conjunto com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e o CENIMAT.

Com este trabalho pretendeu-se estudar alternativas para a deposição da camada promotora de adesão que actualmente é depositada por espalhamento, de modo a tornar a aplicação do revestimento automática. Para alcançar este objectivo, foram estudadas as seguintes técnicas:

1. *Spin Coating*;
2. Pulverização;
3. *Dip Coating*.

Para além do estudo destas técnicas, foram realizados tratamentos de plasma de oxigénio à superfície da célula solar, de modo a evitar a utilização do revestimento, diminuindo assim o número de etapas na produção dos concentradores solares.

2. Introdução Teórica

2.1. Concentradores Solares Fotovoltaicos

Os concentradores fotovoltaicos são dispositivos equipados com elementos ópticos cuja função é concentrar a radiação solar que incide numa célula solar de alto rendimento. Na Figura 2.1 é possível observar o princípio de funcionamento de um concentrador solar fotovoltaico com dois elementos ópticos.

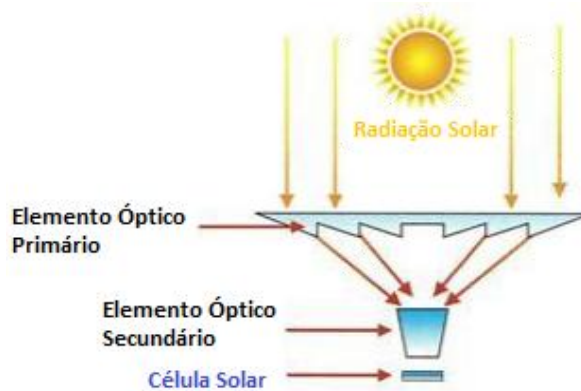


Figura 2.1 – Princípio de funcionamento de um concentrador solar fotovoltaico com um elemento óptico secundário (adaptado de [1]).

Os constituintes típicos destes sistemas são: lentes de Fresnel, elementos ópticos secundário (que podem apresentar diversas formas: prismas, cones entre outras), a célula solar de alto rendimento, um sistema de dissipação de calor (dissipador) e um sistema de seguimento solar (*tracker*) [2].

A célula solar de alto rendimento é normalmente constituída por materiais semicondutores dos grupos III-V, apresentando uma estrutura multicamada, como se pode observar na Figura 2.2. Os valores típicos de eficiência destas células são de 30% [3].

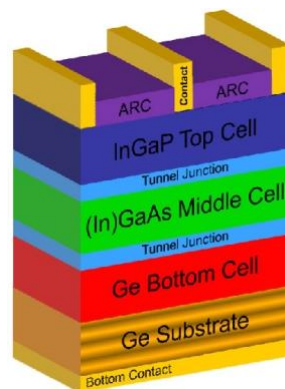


Figura 2.2 – Estrutura típica de uma célula solar de alto rendimento [4].

Como grande vantagem, estes sistemas de concentração da radiação solar permitem a utilização de células solares de menores dimensões, tipicamente com uma área de 1 cm^2 [5], reduzindo assim os custos com os materiais constituintes das células, normalmente mais caros.

As lentes de Fresnel têm como objectivo concentrar a radiação solar e focá-la sobre a célula, sendo necessário que a radiação incidente seja perpendicular à lente [5]. Para isso, os concentradores solares estão normalmente equipados com um sistema de seguimento solar (usualmente chamado

de *tracker*). A utilização de um segundo elemento óptico permite uma maior capacidade de concentração assim como menores perdas associadas a efeitos de aberração cromática [5].

O acoplamento do elemento óptico secundário (prisma) com a célula solar é feito por um adesivo à base de polidimetilsiloxano (PDMS). Actualmente é depositado um filme fino de um material de modo a promover a adesão do adesivo à superfície da célula - Figura 2.3. O promotor de adesão, designado de primário, é constituído por silanos contendo dois grupos reactivos, um deles compatível com a superfície da célula e outro com o adesivo.

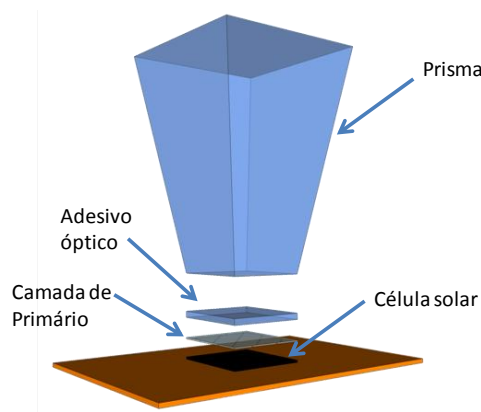


Figura 2.3 – Esquemática do acoplamento do prisma à célula.

A superfície da célula solar é constituída por contactos metálicos e um revestimento de anti-reflexo (ARC- *anti reflecting coating*) - Figura 2.2. Os contactos metálicos são de prata, contudo não se sabe exactamente a composição do revestimento de anti-reflexo. Consultando a literatura é possível saber-se que este tipo de revestimentos é constituído por diversos compostos tais como óxidos e nitretos, entre os quais SiO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgF_2 , ZnS , Si_3N_4 [6], entre outros, dispostos por camadas.

2.2. Materiais

Um adesivo é uma substância capaz de formar ligações em duas peças (chamadas de aderentes), podendo ser de materiais dissimilares, que se pretendem unir. A principal função dos adesivos é promover a ligação entre os aderentes, podendo ter outros requisitos como resistência a ciclos térmicos, encapsulamento, entre outras [7]. No entanto, os adesivos nem sempre têm a capacidade de aderir a toda e qualquer superfície, daí a optimização da adesão poder envolver o uso de primários ou outros aditivos [7, 8].

Um primário é uma camada aplicada na superfície do aderente, antes da aplicação do adesivo para promover a adesão e/ou aumentar a duração da ligação [7, 8], como esquematizado na Figura 2.4. Normalmente são constituídos por ligantes orgânicos, apresentam baixa viscosidade e têm excelentes propriedades de molhagem e grupos funcionais que proporcionam uma boa adesão ao substrato [8].

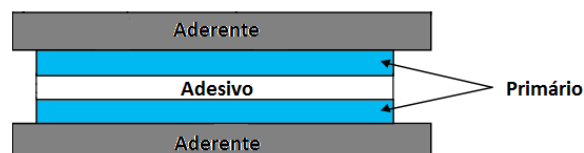


Figura 2.4 – Esquema de aplicação de um primário promotor de adesão, entre o adesivo e o(s) aderente(s).

Actualmente, na Magpower, o filme promotor de adesão é depositado manualmente por transferência, utilizando uma espátula. Sendo uma técnica manual depende da habilidade do

operador e é relativamente morosa. É difícil obter uma espessura constante e reprodutível [7]. No entanto a força aplicada pela espátula permite que a solução se entranhe na superfície da célula [8].

Devido a estas características da técnica actualmente utilizada pretende-se encontrar uma alternativa à deposição do filme de silanos, que permita uma automação do processo, reprodutibilidade e rapidez.

2.2.1. Silicone

Os silicones são materiais poliméricos podem ser considerados como materiais híbridos entre o vidro inorgânico e os polímeros orgânicos [9]. Na Figura 2.5 pode-se observar as diferentes estruturas desde o vidro (átomo de silício ligado a quatro átomos de carbono) até a um polímero linear [9]. Ao substituir um oxigénio por um grupo radical, o composto formado tem o nome de silsesquioxano [9]. Se forem dois átomos de oxigénio substituídos por dois grupos radicais, forma-se um composto conhecido por siloxano, caracterizado pela ligação Si-O-Si [10].

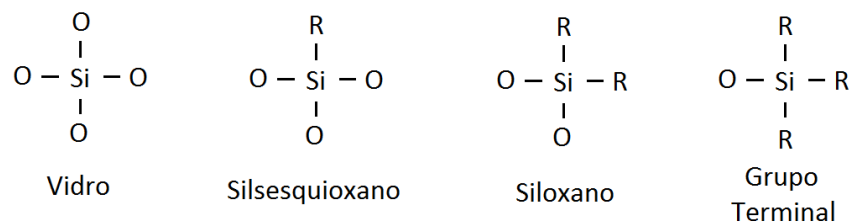


Figura 2.5 – Comparação entre estruturas, (adaptado de [9]).

Ao contrário dos polímeros convencionais que apresentam átomos de carbono ligados entre si ao longo da cadeia, nos silicones os átomos de silício alternam com átomos de oxigénio ao longo da cadeia – ligação siloxano – conferindo do silicone o nome de polisiloxano [10]. Geralmente, as cadeias de silicone têm como radicais grupos metil, etil ou fenil [9]. Existe uma grande variedade de estruturas dos polisiloxanos que podem ser sintetizados desde uma simples cadeia linear até estruturas tridimensionais complexas, podendo apresentar diversos grupos funcionais dependendo dos requisitos da aplicação [10].

Os silicones apresentam diversas aplicações como na medicina, na indústria automóvel, na construção civil, como selante, lubrificante entre outras. Do volume total de produção, a utilização como adesivo é relativamente pouco significativa, comparativamente com o volume total, devido ao seu custo elevado [7]. No entanto é utilizado como adesivo em detrimento dos polímeros orgânicos, quando estes não resistem às condições ambientais, em aplicações de maior exigência e durabilidade tornando-se economicamente viável [7].

Em relação às suas propriedades, os silicones apresentam elevada estabilidade ao calor devido às fortes ligações Si-O-Si, podendo ser utilizados numa gama de temperaturas de -62°C até 260°C [7], apresentando resistência ao choque térmico, baixa tensão superficial, são materiais hidrófobos, são resistentes quimicamente, são isolantes eléctricos, entre outras propriedades [10]. Os adesivos de silicone curam permanentemente, formando uma borracha de silicone flexível, sem necessidade de aplicação de calor ou pressão. A borracha mantém-se flexível após a exposição a altas ou baixas temperaturas, a humidade ou radiação UV [7].

Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um composto do grupo dos silicones, cuja estrutura se encontra representada na Figura 2.6.

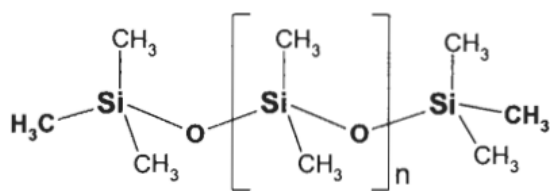


Figura 2.6 – Estrutura química do Polidimetilsiloxano [10].

O PDMS é quimicamente inerte e resistente à oxidação e radiação. Em relação às propriedades ópticas é transparente e apresenta um índice de refração entre 1,38 e 1,54 [9]. Apresenta baixa tensão superficial, sendo este um requisito principal para utilização como adesivo, e elevada estabilidade térmica comparando com outros polímeros orgânicos [10].

2.2.2. Silanos

Os silanos consistem em moléculas com cadeias orgânicas curtas que apresentam diferentes composições químicas nos dois terminais da cadeia [11], são um grupo de compostos organofuncionais que possuem dupla reactividade. Usualmente, os organosilanos apresentam a seguinte forma: $R_n\text{-Si-X}_{4-n}$ [11, 12]. Esta molécula contém um grupo orgânico (R) e um grupo funcional secundário (X) [11].

O grupo funcional X é um grupo hidrolisável, tipicamente um grupo alcóxido (como o metoxilo ou etoxilo). Este grupo reage com grupos hidróxilos formando grupos silanol (Si-OH) [11, 12]. Os grupos silanol podem formar uma ligação oxano com o substrato inorgânico (Si-O-Metal) [11].

O grupo orgânico R não-hidrolisável, pode ser um grupo alquila (fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}$), um grupo aromático, vinil ou amina [11, 12]. Estes grupos proporcionam compatibilidade orgânica que permitem ao organosilano reagir com os grupos funcionais de base polimérica, como no caso de adesivos [11].

Utilização como promotores de adesão

Os silanos são os promotores de adesão mais comuns comercialmente. São conhecidos por melhorarem a adesão entre adesivos e materiais tanto orgânicos como inorgânicos, sendo aplicados entre o adesivo e o aderente [13]. Quando aplicados directamente no substrato, formam um revestimento muito fino, tendo praticamente uma monocamada de espessura [11], sendo capazes de formar ligações covalentes de longa duração em toda a interface [12].

Um factor importante que afecta as características mecânicas é a espessura do filme [7, 13], que aparentemente quanto mais fina é a camada, mais forte e de longa-duração é a ligação.

A reacção dos silanos envolve quatro etapas [12] - Figura 2.7:

1. Devido à presença de água, ocorre a hidrólise do grupo alcóxido (X), havendo libertação de um álcool;
2. Após a hidrólise de mais dois grupos alcóxido, ocorre a sua condensação;
3. Os grupos OH orientam-se na direcção dos grupos hidroxilos do substrato e formam ligações de hidrogénio;
4. Durante a secagem, formam-se ligações covalentes com o substrato e ocorre a libertação de água.

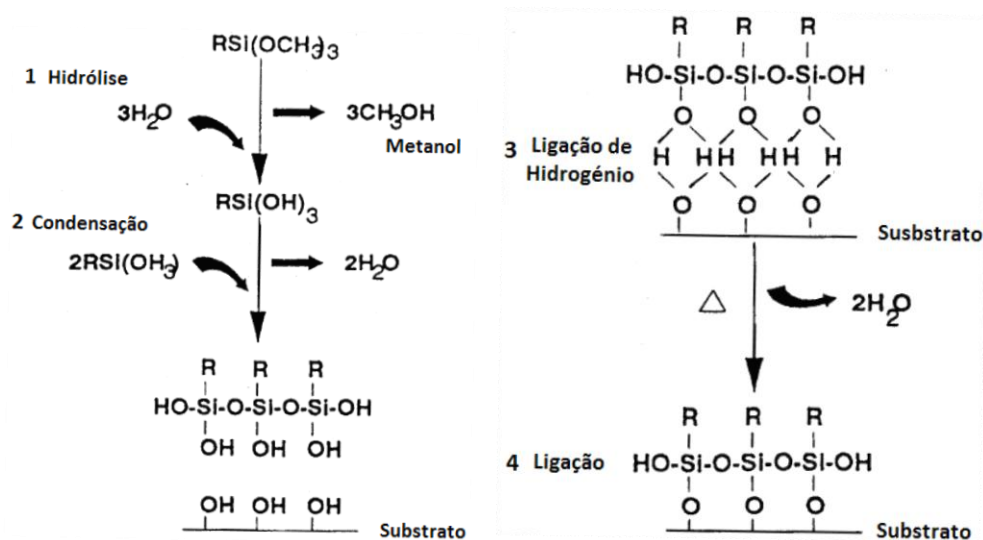


Figura 2.7 – Esquematização das reacções que os silanos sofrem na superfície do substrato de modo a promoverem a adesão (adaptado de [12])

Relativamente à ligação do grupo orgânico (R) dos silanos com o polímero do adesivo, é necessário que exista compatibilidade entre os respectivos grupos reactivos (do silano com o do polímero) [12]. Ocorre também a difusão dos compostos, levando à formação de uma rede de interpenetração (IPN - *interpenetrating network*)[12] - Figura 2.8.

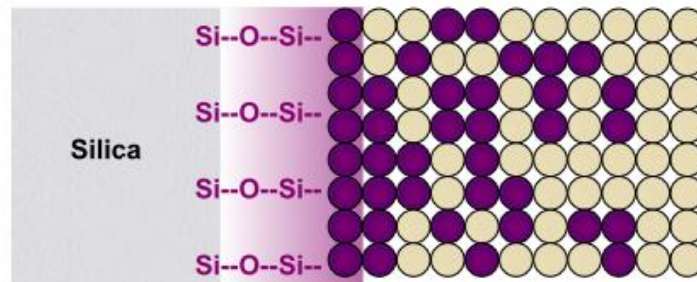


Figura 2.8 – Esquematização do mecanismo de ligação pela criação de uma rede de interpenetração [14]

Os silanos arranjam-se em camadas com um elevado grau de ordem, devido à grande área superficial do substrato. As moléculas orientam-se perpendicularmente à superfície, onde estão ligadas, e nas seguintes camadas as moléculas arranjam-se paralelamente. [13]

A vantagem da aplicação do primário isoladamente é a utilização eficiente do material, havendo poucos problemas de estabilidade. No entanto, uma das desvantagens é que o processo tem de ser realizado em duas etapas (primário seguido do adesivo), e para além disso é difícil observar a camada depositada pois é transparente.

Existem mecanismos que podem explicar a melhoria da adesão utilizando silanos como agentes de acoplamento:

- A explicação clássica é a formação de uma ligação química (covalente) forte na interface revestimento/substrato [11, 13];
- Outra possibilidade é que a camada de polisiloxano que se forma, tem uma estrutura aberta com poros, permitindo que o adesivo ainda líquido penetre, e após cura endureça, formando uma região em que o adesivo e o primário fiquem interligados [13].

3. Técnicas de deposição e de caracterização

Este trabalho consistiu em testar algumas técnicas para a deposição de uma solução à base de silanos, que forma um filme fino polimérico com a função de promotor de adesão utilizado no revestimento nas células solares utilizadas na Magpower. As técnicas utilizadas foram a pulverização, o *spin coating* e o *dip coating*. Os filmes finos obtidos foram caracterizados recorrendo a técnicas como a perfilometria, para determinação da espessura do revestimento e a microscopia óptica, para visualização microscópica do filme depositado.

A solução de silanos utilizada foi a *Dow Corning 1200 OS primer*. De acordo com a ficha de segurança [15], esta solução contém compostos perigosos, se inalados, pelo que é necessário que haja ventilação durante a sua utilização, por isso todas as experiências foram realizadas numa *hotte*.

3.1. Pulverização

A técnica de deposição a desenvolver é a pulverização à temperatura ambiente, com recurso a um equipamento com o princípio de funcionamento de uma pistola de pulverização de utilização manual, associado a um sistema semi-automático de controlo de pressão.

Existem diferentes tipos de funcionamento de sistemas de pulverização, o sistema de funcionamento da pistola utilizado neste trabalho foi o de elevado volume baixa pressão (HVLP - high volume low pressure).

3.1.1. Princípio de funcionamento

O principal objectivo da pulverização é atomizar o fluído com o material a depositar. A atomização pode ser descrita como o processo em que um fluxo de gás é usado para separar o fluído em pequenas gotas, orientando-as no sentido da deposição sobre o substrato [16].

Existem dez componentes essenciais ao funcionamento de uma pistola de pulverização manual [16], como se pode observar na Figura 3.1.

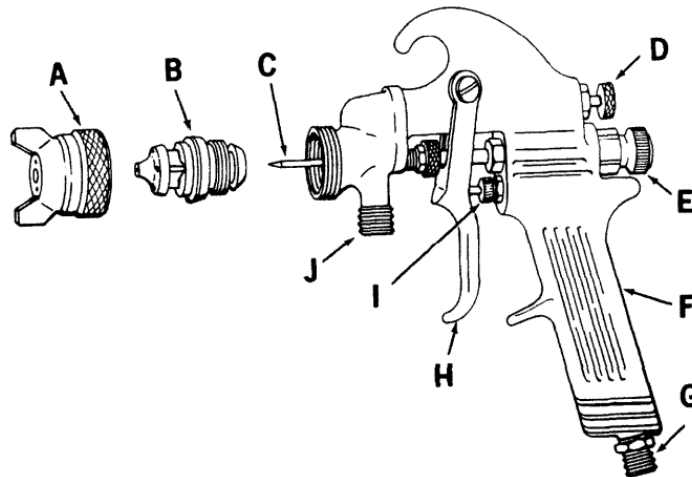


Figura 3.1 – Componentes principais de uma pistola de *spray* típica; A – bocal do ar, B – bocal do fluído, C – agulha, D – Controlo do fluxo de ar, E – Controlo do fluxo do fluído, F – punho, G – conexão da entrada de ar, H – gatilho, I – válvula de ar, J – entrada do fluído [16].

O bocal do ar é o componente que direcciona o fluxo de ar de modo a atomizar o fluído e dá velocidade suficiente às partículas para atingirem a superfície. O bocal do fluído (nariz) é o meio de direccionar o fluído até à saída onde encontra o fluxo de ar. A mistura do ar com o fluído ocorre à saída da pistola [16], como se pode observar na Figura 3.2.

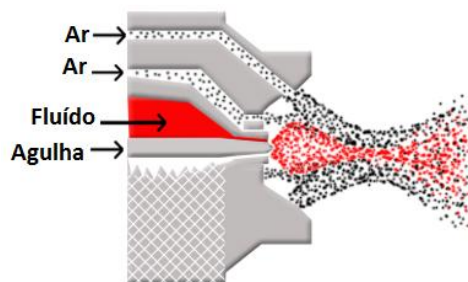


Figura 3.2 – Detalhe do local onde ocorre a atomização (adaptado de [17])

A escolha do tamanho do orifício do nariz de pulverização depende do tipo de material, da sua viscosidade e do fluxo de material. Para fluidos mais viscosos é necessário um orifício do nariz maior, assim como maiores pressões de pulverização [16].

A agulha permite parar e iniciar o fluxo de material, que é conseguido através da pressão que a agulha exerce sobre o bocal. O controlo do fluxo de ar regula a largura do padrão de pulverização através do controlo da alimentação do ar para o respectivo bocal. A mola de controlo do fluído mantém pressão na agulha quando o gatilho é solto e como o nome indica controla o fluxo do fluído [8]. O gatilho activa e controla simultaneamente o fluxo de ar e fluído até aos respectivos bocais. A válvula de ar controla a quantidade de ar que passa pela pistola. A entrada do fluído neste caso é feita na zona anterior à agulha e por baixo, no entanto existem outras configurações de entrada de fluído como se pode observar na Figura 3.3. [16]

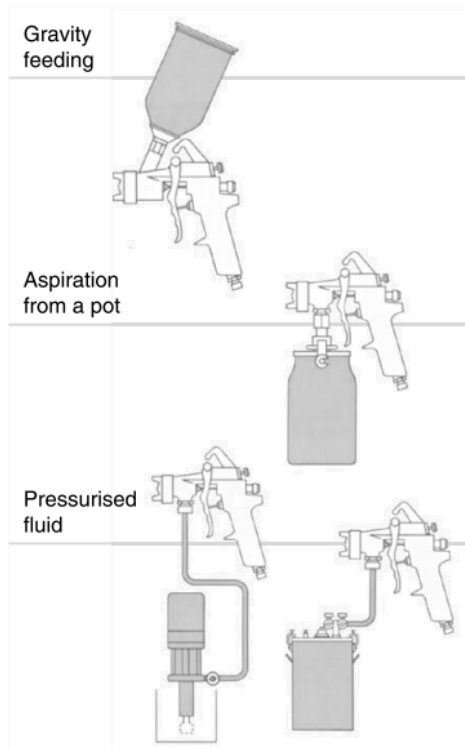


Figura 3.3 – Comparação entre diferentes configurações do depósito do fluído e respectiva entrada na pistola. [8]

3.1.2. Descrição do pulverizador utilizado

O equipamento utilizado no decorrer das experiências foi a pistola de pulverização com a designação comercial de *Schütze spray valve MMFS* (Figura 3.4), e o controlador semi-automático *Loctite 97102* (Figura 3.5).

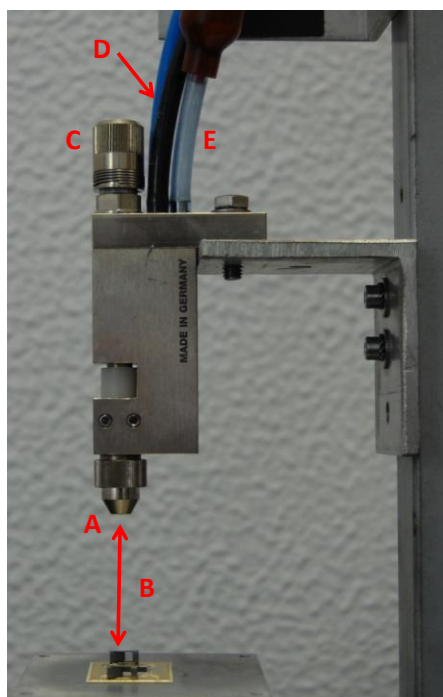


Figura 3.4 – Pistola de pulverização; A – Bocal; B – distância entre o bocal e a amostra; C – controlador do fluxo de fluido; D – Mangueiras de ar; E – tubo de alimentação do fluido.

O funcionamento desta pistola é semelhante ao descrito anteriormente, com a exceção do gatilho (que está associado ao controlador) e o controle de fluxo de ar, que é feito no controlador. A solução é introduzida no tubo E, sendo que a alimentação do fluido para a pulverização é gravítica.

A abertura da agulha, que regula o fluxo do fluido (quantidade de material que é pulverizado), é ajustada no parafuso C. É contabilizada em número de voltas, a contar a partir do parafuso completamente fechado.

Este equipamento tem disponíveis conjuntos de bocais de pulverização e agulhas com diferentes diâmetros. Foi utilizado o conjunto com o menor diâmetro disponível: 0,5mm.



Figura 3.5 – Controlador semi-automático; A – gatilho; B – controlador da pressão de pulverização; C – controle do tempo de pulverização.

O controlador semi-automático utilizado permite controlar facilmente a pressão (B) e o tempo (C) de pulverização, accionando simplesmente o gatilho (A).

3.1.3. Procedimento experimental

A solução de silanos é colocada na pistola no local de alimentação de fluido (E da Figura 3.4). A pressão e o tempo de pulverização são seleccionados no controlador. Inicialmente, a solução foi

depositada em lamelas de vidro, e após as experiências iniciais passou-se à deposição nas células solares utilizadas na Magpower (Figura 3.6).

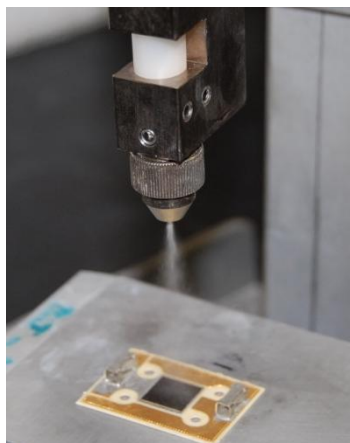


Figura 3.6 – Pulverização da solução de silanos na superfície da célula solar.

O estudo inicial teve como objectivo avaliar o efeito de alguns parâmetros de deposição: distância do bocal à amostra, a abertura da agulha (fluxo do fluído), pressão e tempo de pulverização, de modo a compreender o funcionamento do equipamento. Para estes parâmetros foram escolhidos dois níveis, de modo a estudar os parâmetros. A escolha dos valores para cada parâmetro foi definida de acordo com estudos preliminares, nos quais se tentou encontrar os valores mínimos para os quais ocorria pulverização com a solução em estudo; os valores máximos foram escolhidos aleatoriamente.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição por pulverização.

Parâmetros	Valores	
Distância (cm)	6,4	4,9
Abertura da agulha (voltas)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
Tempo (s)	0,50	0,10
Pressão (bar)	2,00	0,50

Após a pulverização, deixou-se o filme depositado na amostra a curar durante cerca de 30min.

Durante as deposições, é possível que haja um entupimento da pistola, pois como já se referiu, a solução utilizada, à base de silanos, hidrolisa em contacto com a água. Devido à humidade (água existente no ar), é difícil evitar entupimentos, pelo que quando ocorrem é necessário desmontar o bocal de pulverização de modo a permitir que a solução esorra, arrastando o material que reagiu.

3.1.3.1. Pulverização com temperatura no substrato

O procedimento da deposição por pulverização com temperatura no substrato, neste caso o substrato são células solares, é igual ao anterior, recorrendo apenas à utilização de uma placa de aquecimento. As temperaturas de aquecimento das amostras foram 40°C, 55°C e 70°C.

3.2. Spin Coating

A técnica de *spin-coating* envolve a aplicação de um líquido no substrato, iniciando-se de seguida rotação do substrato levando a que o líquido sofra uma aceleração centrífuga de modo a que este se espalhe por todo o substrato [18] - Figura 3.7. Quando o excesso de líquido é ejectado do substrato, o solvente evapora deixando o polímero rígido sobre o substrato [18].

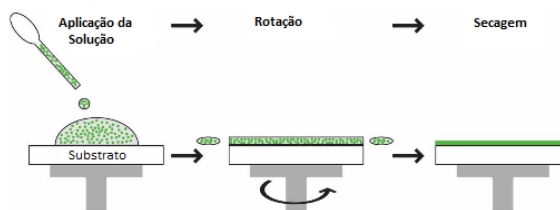


Figura 3.7 – Etapas para a obtenção de um filme fino por spin-coating [19]

A espessura, a morfologia e a topografia da superfície do filme obtido de um determinado material num dado solvente e concentração é altamente reprodutível. Estas propriedades dependem essencialmente da velocidade de rotação, viscosidade, volatilidade, difusividade, peso molecular e concentração dos solutos. [18]

Apesar desta técnica ser amplamente utilizada na microelectrónica e também na produção de células solares poliméricas, apresenta uma grande desvantagem: há um enorme desperdício de material.

3.2.1. Procedimento experimental

O equipamento de *spin coating* utilizado foi o evaporador centrífugo (Figura 3.8) disponível no CENIMAT.

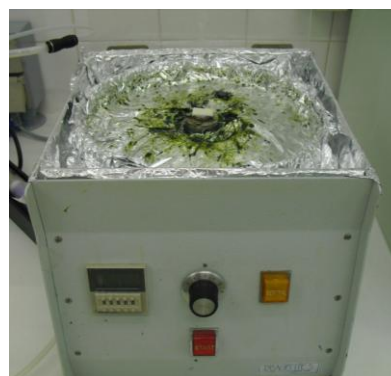


Figura 3.8 – Evaporador centrífugo.

Para esta técnica foram estudados os seguintes parâmetros de deposição:

Tabela 3.2 – Parâmetros de deposição *spin coating*.

Variável	Níveis	Valores	Observações
Tempo de rotação	1	15s	Nível 3 – Tempo Máx a partir do qual já não se observa diminuição de espessura
	2	20s	
	3	25s	
Velocidade de rotação	1	1600rpm	Nível 1 – Velocidade Máx de rotação do substrato em segurança, devido à utilização da fita dupla face
	2	1400rpm	
	3	1200rpm	
Volume	1	20 μ L	Nível 1 – área da célula totalmente coberta
	2	10 μ L	

A amostra (célula solar) é colocada no porta-amostras. Consoante a experiência a realizar, são escolhidos os valores para a velocidade e tempo de rotação. De seguida é depositada a solução na superfície da célula. É iniciada a rotação da amostra. Quando terminar a rotação, retira-se a amostra e deixar secar cerca de 30 minutos.

3.3. Dip Coating

A técnica de deposição de filmes finos por imersão (*dip coating*) é uma técnica alternativa, que caso se obtenham bons resultados facilmente poderá ser automatizada tendo em vista a sua utilização na linha de produção da Magpower.

O princípio de funcionamento desta técnica é bastante simples: a amostra é imersa na solução, durante algum tempo, sendo depois retirada (Figura 3.9), podendo ser necessário várias imersões. Normalmente, a amostra é retirada da solução a uma velocidade constante, à medida que ocorre a evaporação do solvente, deixando o material a depositar na superfície da amostra. A velocidade de remoção da amostra da solução determina a espessura do filme obtido: quanto maior a velocidade, maior a espessura do filme.

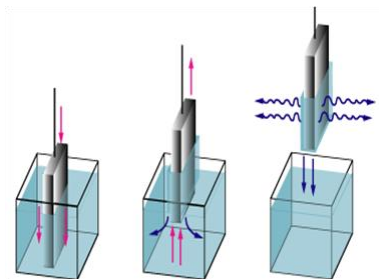


Figura 3.9 – Esquemática de deposição por *dip coating* [20].

3.3.1. Procedimento experimental

Usualmente, é utilizado um equipamento para a imersão e remoção da amostra, de modo a se poder controlar a velocidade e automatizar o processo. No entanto, tendo em vista apenas a avaliação da aplicabilidade desta técnica para revestir as células, o processo foi manual.

Os parâmetros analisados no estudo desta técnica foram o tempo de imersão da célula solar na solução de silanos e o número de vezes que a amostra é imersa.

Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição da técnica de *dip coating*.

Parâmetro	Níveis
Tempo	1s
	5s
Nº de imersões	1
	2
	3

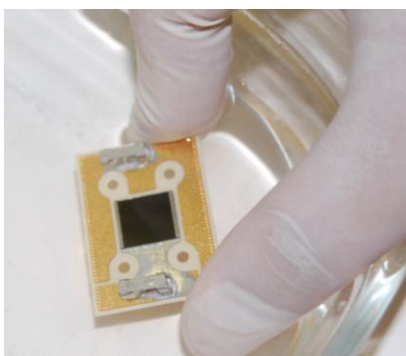


Figura 3.10 – *Dip coating*: Célula solar imersa na solução de silanos.

A amostra (célula solar) é introduzida na solução (Figura 3.10) e retirada segundo o tempo estipulado. Quando terminar a deposição, deixar a amostra secar durante cerca de 30min.

3.4. Plasma de oxigénio

O tratamento de plasma de oxigénio permite a activação da superfície dos substratos, aumentando a sua energia superficial (diminuição do ângulo de contacto), resultando numa melhoria de adesão de revestimentos [21]. Permite também a limpeza do substrato através da remoção de resíduos e contaminantes orgânicos. Este tratamento tem a vantagem de não alterar as propriedades da célula solar, alterando apenas algumas ligações na sua superfície. [8]

O revestimento polimérico à base de silanos depositado é utilizado com o objectivo de promover a adesão entre o adesivo óptico e a superfície da célula solar. Com o intuito de não utilizar o revestimento, eliminando assim uma etapa na linha de produção da Magpower, estudou-se o efeito de tratamentos de plasma de oxigénio na molhabilidade do adesivo óptico (silicone) na superfície da célula solar.

A forma mais simples de avaliar a molhabilidade do silicone na superfície da célula, é determinar o ângulo de contacto. No entanto, o silicone apresenta uma boa molhabilidade ocorrendo um espalhamento da gota na célula solar (mesmo sem tratamento) não permitindo determinar o ângulo de contacto.

Deste modo, para verificar o efeito dos tratamentos de plasma na molhabilidade do silicone nas células solares, determinou-se a área inicial ($t=0\text{min}$) e final ($t=5\text{min}$) de uma gota aplicada na superfície da célula e calculou-se a razão entre as mesmas.



Figura 3.11 – Equipamento de plasma utilizado neste trabalho.

O equipamento utilizado foi o *Plasma Electronic - Buck Technologien* (Figura 3.11) disponível no CENIMAT. As amostras (célula solar) são colocadas na câmara de vácuo do equipamento, introduzem-se os parâmetros do plasma e inicia-se o tratamento.

Tabela 3.4 – Parâmetros do tratamento de plasma de oxigénio.

Tratamento	t (s)	Potência (% de 1200W)	Fluxo (% de 500sccm)	Pressão (Pa)
P1	600	60	5	13
P2	600	40	5	13
P3	300	60	5	13
P4	300	40	5	13
P5	600	60	10	13
P6	600	40	10	13
P7	300	60	10	13
P8	300	40	10	13

Como o efeito do tratamento é temporário, assim que as amostras entram em contacto com o ar, iniciam-se reacções de oxidação da superfície, que eliminam os radicais livres disponíveis para a reacção com o adesivo. Pelo que é necessário que a aplicação do silicone seja realizada imediatamente a seguir ao tratamento.

3.5. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas ao longo deste trabalho foram a perfilometria, a microscopia óptica e a espectroscopia do visível.

3.5.1. Perfilometria

A perfilometria é uma técnica de análise superficial que permite determinar a espessura de filmes finos, com precisão à escala nanométrica. É feito um varrimento da agulha de diamante na zona de degrau entre o substrato e o filme depositado.

Nas amostras produzidas, foram utilizadas diferentes técnicas de remoção do filme: utilização de fita-cola como máscara, lift-off com acetona e remoção mecânica com uma espátula de plástico de modo a não danificar a superfície do substrato.

O equipamento utilizado foi o *Ambios XP-Plus 200 Stylus*, disponível no CENIMAT, utilizando os seguintes parâmetros:

Tabela 3.5 – Parâmetros do varrimento da perfilometria.

	Substrato	
	Vidro	Célula solar
Velocidade (mm/s)	0,01	0,01
Escala (μm)	10	100
Força da agulha (mg)	0,03	0,03
Comprimento do varrimento (mm)	Variável	Variável

3.5.2. Microscopia óptica

O microscópio óptico é um instrumento que utiliza a radiação na gama do visível e um conjunto de lentes de modo a ampliar estruturas e objectos que à vista desarmada não seria possível observar.

Neste trabalho a microscopia óptica foi utilizada com o objectivo de avaliar a uniformidade dos filmes obtidos. Apesar destes serem praticamente transparentes, devido à espessura ser da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação visível, ocorre o fenómeno de interferência da radiação [22], pelo que diferentes cores observadas correspondem a diferentes espessuras do filme depositado.

O microscópio óptico utilizado foi o *Olympus BX51*, disponível no CENIMAT.

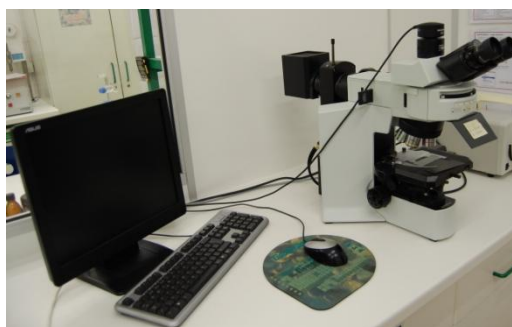


Figura 3.12 – Microscópio Olympus BX51.

3.5.3. Espectroscopia do visível

A técnica de espectroscopia do visível permite estudar as propriedades ópticas do material, de forma não destrutiva. A diferença entre a intensidade inicial do feixe e a intensidade após passar pela amostra é registada para os comprimentos de onda da radiação incidente, sendo possível determinar a transmitância da amostra. O equipamento utilizado foi o *T90+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments Ltd*.

De acordo com a ficha técnica da solução utilizada [23], a cor do filme obtido está relacionada com a espessura do mesmo: quanto mais branco for o filme maior espessura apresenta, por isso foram realizados ensaios de espectroscopia do visível de modo a determinar a transmitância do filme e verificar se existe uma relação com a espessura.

Para além desta possível relação, há ainda que considerar que o filme depositado na superfície da célula, estará no caminho da radiação incidente, pelo que é importante verificar a transmitância do mesmo.

3.6. Testes de adesão

Os testes de adesão são muito importantes pois permitem avaliar a adesão do adesivo aos respectivos aderentes, a eficácia de pré-tratamentos e de revestimentos, assim como do processo de aplicação. [7]

Actualmente na Magpower não existe um teste quantitativo que permita avaliar a qualidade da adesão do prisma à célula, devido à forma e natureza frágil dos constituintes do sistema de concentração. Na parte superior da célula encontra-se o prisma que é de vidro e portanto muito frágil, e na parte inferior encontra-se o dissipador que tem uma forma complexa, não permitindo a realização de testes comuns. Alguns dos testes de adesão consistem normalmente em testes de *pull-off*, fadiga, de impacto, ensaios de tracção, entre outros [13].

Na Magpower, apesar de não terem um teste que permita a quantificar a adesão, são realizados testes de adesão que permitem avaliar o modo de fractura do adesivo. Os modos de fractura do adesivo podem ser [13]:

- Falha coesiva: quando a ruptura ocorre no adesivo;
- Falha adesiva: a ruptura ocorre numa das interfaces do adesivo (adesivo/aderente);
- Falha mista: quando ocorrem os dois modos de fractura.

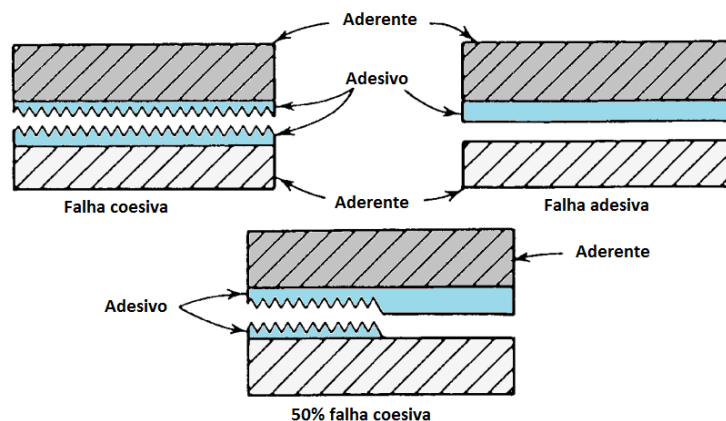


Figura 3.13 – Modos de falha de um adesivo, (adaptado de [13]).

O modo de ruptura que indica a melhor qualidade da adesão é a fractura coesiva, ou seja as forças de adesão do adesivo a ambas as superfícies são superiores à força necessária para fracturar o adesivo.

3.6.1. Procedimento experimental

Estes testes de adesão foram realizados com o intuito de verificar se as técnicas de deposição utilizadas permitem manter as propriedades do filme como promotor de adesão. Foram por isso produzidas duas amostras para cada técnica estudada:

- Pulverização;
- Pulverização com temperatura no substrato;
- Pulverização com pré-tratamento de plasma;
- *Spin coating*;
- *Dip coating*.

Os testes de adesão são realizados em duas etapas:

1. Aplicação de uma força de rotação no prisma (torque), como se pode observar na Figura 3.14; seguindo-se a observação ao microscópio óptico da superfície da célula através do prisma;

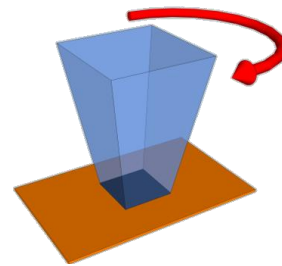


Figura 3.14 – Esquematização da aplicação do torque.

2. Aplicar uma força de modo a remover o prisma da superfície da célula solar, como se pode observar na Figura 3.15; seguindo-se a observação ao microscópio óptico da superfície da célula.

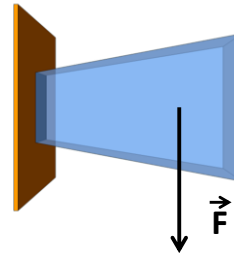


Figura 3.15 – Esquematização da aplicação de força para remover o prisma

4. Tratamento de Resultados

Em primeiro lugar é necessário caracterizar o melhor possível o filme obtido pelo método de deposição por transferência, técnica actualmente utilizada na Magpower, de modo a comparar com a técnicas estudadas ao longo deste trabalho.

A caracterização do filme passa por uma avaliação quer qualitativa quer quantitativa, dependendo da propriedade em questão. As propriedades que vão ser consideradas são essencialmente:

- a espessura: sendo uma das propriedades mais importantes pois este filme tem uma melhor performance se for uma camada monomolecular.
- a uniformidade: o filme apresentará uma melhor uniformidade caso não apresente variações significativas de espessura, descontinuidades ou outros fenómenos;
- a rugosidade: uma forma de quantificar a uniformidade do filme;
- a transmitância: caso a deposição seja em vidro, é importante que o filme seja o mais transparente possível de modo a não interferir com a radiação incidente.

Na figura seguinte é apresentada a superfície de uma célula solar sem revestimento, de modo a se poder comparar com amostras com revestimento.

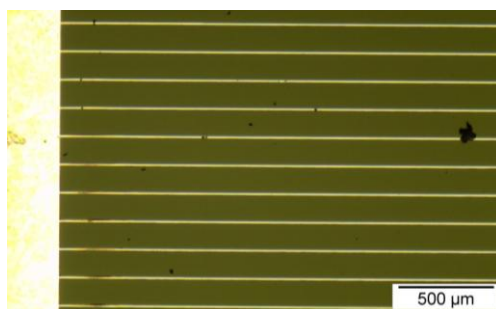


Figura 4.1 – Superfície da célula da solar sem revestimento com uma ampliação de 50x.

Nas figuras seguintes são apresentadas imagens obtidas ao microscópio óptico da superfície da célula solar com o revestimento obtido por transferência – amostra de referência.

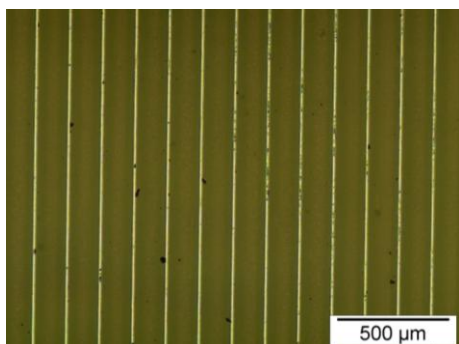


Figura 4.2 – Amostra de referência: imagem da zona central da célula - ampliação de 50x.

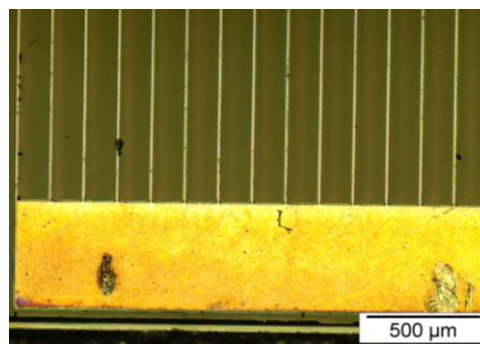


Figura 4.3 - Amostra de referência: imagem de um dos cantos da célula - ampliação de 50x.

Na Figura 4.2, referente à zona central da célula solar, é possível observar uma ligeira coloração entre os contactos, referente à presença do revestimento. Na Figura 4.3 pode-se observar novamente uma ligeira coloração entre os contactos. É de notar uma grande uniformidade da camada, sem se observar uma acumulação de material.

A uniformidade do filme foi também estudada através da realização de perfilometrias ao longo da superfície da célula solar. Na Figura 4.4, pode-se observar uma perfilometria realizada à amostra de

referência, ao longo de 1 mm, onde se podem identificar os contactos metálicos com uma altura de cerca de 8 μm .

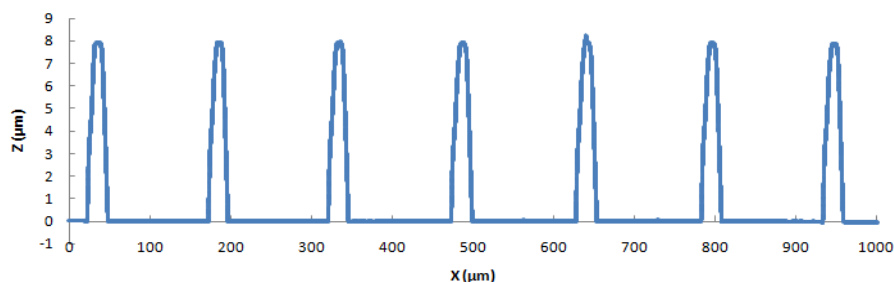


Figura 4.4 - Perfil da Amostra de referência na zona central da célula ao longo de 1mm.

Para uma melhor avaliação da zona entre contactos, foi necessária uma ampliação nessa zona, como se pode observar na Figura 4.5. A amostra de referência apresenta um nível de rugosidade bastante reduzido.

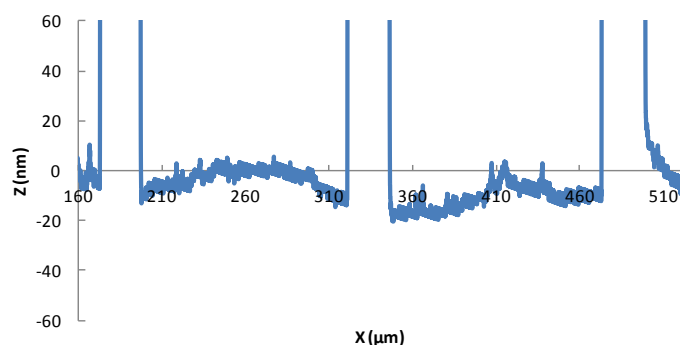


Figura 4.5 – Perfil da amostra de referência: ampliação na zona entre contactos.

Uma propriedade importante na caracterização do filme polimérico é a sua espessura. Foram produzidas 6 amostras em que o filme foi depositado por transferência em vidro, sendo realizadas perfilometrias na zona de degrau entre o filme e o substrato, cujos resultados são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 4.1 – Espessuras do filme obtido por transferência.

Amostra	Espessura (nm)
1	11,39
2	6,54
3	22,73
4	16,03
5	25,10
6	8,05
Média	14,97
Desvio Padrão	6,31

Pode-se verificar que a espessura do filme obtido por transferência (filme T) apresenta alguma variação, com um valor máximo de espessura de 25,10nm e um valor mínimo de 6,54nm. Esta variação na espessura do filme é característica da técnica de deposição, que como já referido apresenta pouca reprodutibilidade em termos de espessura. O valor médio da espessura do filme é de 14,97nm, com um desvio padrão de 6,31nm, indicando novamente uma grande variação.

Na figura seguinte é apresentado um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda do visível, para a amostra de referência depositada em vidro.

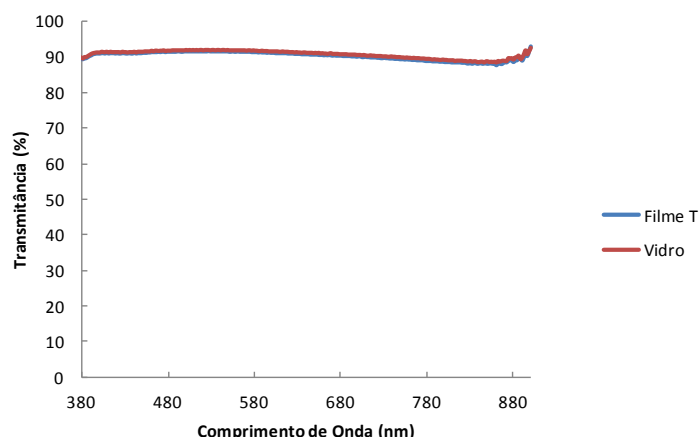


Figura 4.6 - Transmitância vs. Comprimento de onda para a amostra de referência e respectivo substrato.

Como se pode verificar, o filme obtido por transferência apresenta uma transmitância muito semelhante à do vidro, indicando por isso que não interfere significativamente com a radiação incidente, devido à baixa espessura do filme.

4.1. Pulverização

Inicialmente o filme foi depositado em lamelas de vidro, sendo produzidas 16 amostras, com diferentes parâmetros de deposição, de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 4.2 – Parâmetros de deposição por pulverização para cada amostra.

Amostra	Distância (cm)	Abertura da agulha (nº de voltas)	Tempo (s)	Pressão (bar)
1	4,9	$\frac{3}{4}$	0,50	2,00
2	4,9	$\frac{3}{4}$	0,50	0,50
3	4,9	$\frac{3}{4}$	0,10	2,00
4	4,9	$\frac{3}{4}$	0,10	0,50
5	4,9	$\frac{1}{2}$	0,50	2,00
6	4,9	$\frac{1}{2}$	0,50	0,50
7	4,9	$\frac{1}{2}$	0,10	2,00
8	4,9	$\frac{1}{2}$	0,10	0,50
9	6,4	$\frac{3}{4}$	0,50	2,00
10	6,4	$\frac{3}{4}$	0,50	0,50
11	6,4	$\frac{3}{4}$	0,10	2,00
12	6,4	$\frac{3}{4}$	0,10	0,50
13	6,4	$\frac{1}{2}$	0,50	2,00
14	6,4	$\frac{1}{2}$	0,50	0,50
15	6,4	$\frac{1}{2}$	0,10	2,00
16	6,4	$\frac{1}{2}$	0,10	0,50

4.1.1. Influência da distância

A distância considerada é a distância do bocal da pistola de pulverização até à superfície da amostra. Foram estudados dois valores diferentes para a distância: 6,4cm e 4,9cm. Nas figuras Figura 4.7 e Figura 4.8, podem-se observar duas amostras, cada uma obtida com um valor diferente para a distância, mas mantendo os restantes parâmetros iguais. A amostra 4 (Figura 4.7), obtida com a

menor distância, apresenta uma coloração branca mais pronunciada em relação à amostra 12 (Figura 4.8), obtida com uma maior distância.

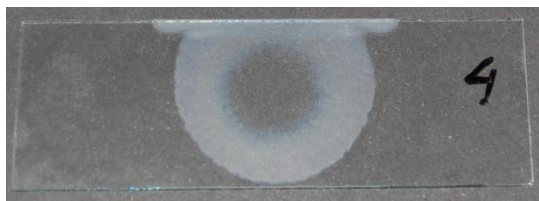


Figura 4.7 – Amostra 4, obtida com uma distância de 4,9cm

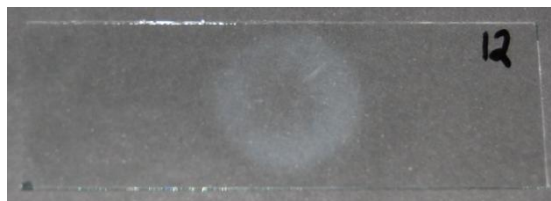


Figura 4.8 – Amostra 12, obtida com uma distância de 6,4cm.

Na amostra 4, pode-se distinguir com facilidade a zona central da amostra, a qual se pode definir por um diâmetro interno, que é praticamente transparente, da zona periférica que apresenta uma coloração branca. Na amostra 12 essa distinção não é tão perceptível, o que significa que a amostra 12 apresenta uma menor variação da espessura que a amostra 4, e consequentemente é mais uniforme. A diferença de cor nas duas amostras, indica que quanto menor for a distância do bocal de pulverização à amostra, maior é a espessura do filme obtido. Por outro lado, devido às características do bocal a zona central do filme depositado é sempre menos espessa que a zona periférica.

O diâmetro da área depositada na amostra 4 é de 3,0cm e o diâmetro interno de 1,5cm, na amostra 12 o diâmetro externo é de 2,5cm e o diâmetro interno é de 1,2cm. Deste modo com uma diminuição da distância de pulverização há um aumento do diâmetro do filme.

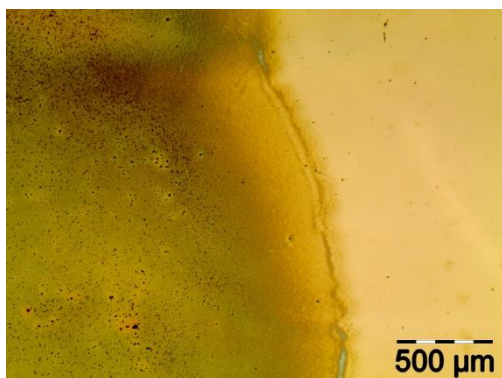


Figura 4.9 – Amostra 4, limite do filme – ampliação 50x.

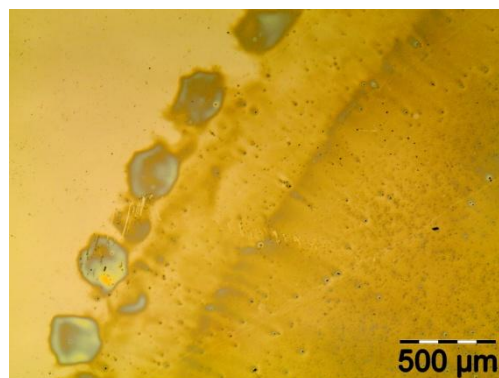


Figura 4.10 – Amostra 12, limite do filme – ampliação 50x.

Na Figura 4.9 e Figura 4.10 mostra-se com maior detalhe o limite do filme depositado nas amostras 4 e 12 respectivamente. Na amostra 4, o filme tem um tom esverdeado evidenciando uma maior espessura que na amostra 12, que apresenta uma coloração menos pronunciada. No limite do filme da amostra 12 pode-se observar a existência de gotas bem definidas com dimensões consideráveis e com uma cor azulada. Tal denota a formação de gotas na periferia da zona depositada o que pode dever-se à maior proximidade da pistola ao substrato.

Como se pode verificar nas figuras Figura 4.7 e Figura 4.8, apresentam diferentes cores dependendo da zona do filme e por isso espera-se diferentes percentagens de transmitância. Essa diferença de coloração é muito mais acentuada na amostra 4, por isso realizaram-se duas medições, uma na zona central da amostra e outra na periferia. Na amostra 12 a diferença de cores não é tão acentuada pelo que apenas se fez uma medição. Na figura seguinte pode-se observar o gráfico da transmitância em função do comprimento de onda para ambas as amostras.

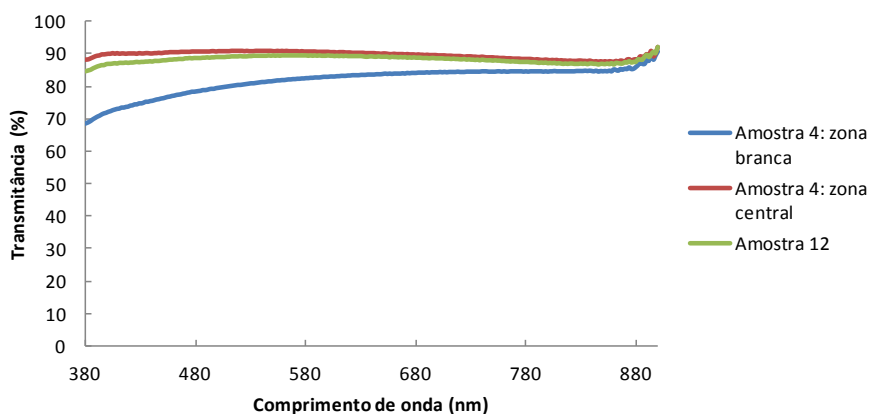


Figura 4.11 – Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 4 e 12.

Comparando as duas medições da amostra 4, verifica-se que a zona branca tem menor transmitância que a zona central da mesma amostra, como seria de esperar. Em relação à amostra 4 zona central e a amostra 12, o comportamento de ambas as amostras é bastante semelhante, apesar da amostra 12 ter menor percentagem de radiação transmitida até cerca dos 600nm.

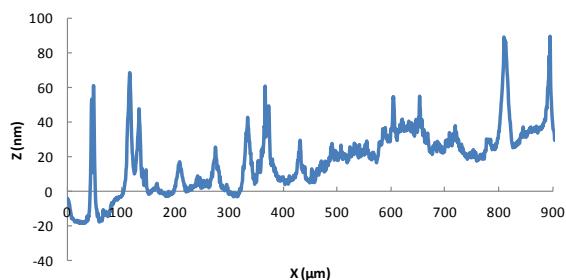


Figura 4.12 – Perfil da amostra 4.

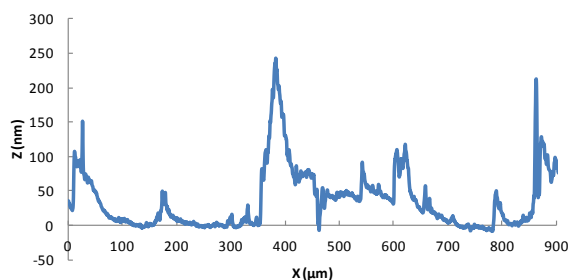


Figura 4.13 – Perfil da amostra 12.

Nas figuras Figura 4.12 e Figura 4.13 pode-se observar o perfil das amostras 4 e 12 respectivamente. É de notar a elevada rugosidade do filme depositado por pulverização. Na amostra 4 o perfil do filme apresenta picos de dimensões inferiores aos da amostra 12. Estes picos estão relacionados com partículas existentes na amostra as quais são visíveis nas imagens de microscopia óptica, sendo estas relacionadas ou com poeiras que são impelidas para a superfície durante a atomização da solução ou mesmo depositadas durante a secagem do solvente. Devido a estes picos no perfil de espessura das amostras depositadas por pulverização, não foi possível determinar a espessura do filme.

Relativamente à influência da distância do bico ao substrato pode-se concluir que esta tem influência na área depositada do filme (diâmetro), pois quanto menor for a distância maior é o diâmetro do filme. Para além disso, uma diminuição da distância leva à obtenção de um filme mais branco e consequentemente mais espesso.

4.1.2. Influência da abertura da agulha

Foram considerados dois níveis para a abertura da agulha: $\frac{3}{4}$ voltas e $\frac{1}{2}$ voltas. Nas figuras seguintes pode-se observar duas amostras obtidas com valores diferentes para a abertura da agulha, mantendo os restantes parâmetros constantes.



Figura 4.14 – Amostra 3, obtida com $\frac{3}{4}$ de volta de abertura da agulha

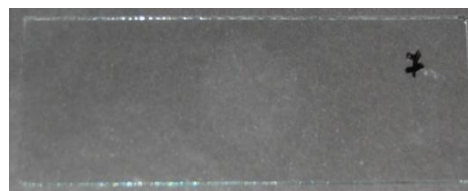


Figura 4.15 – Amostra 7, obtida com $\frac{1}{2}$ volta de abertura da agulha.

Na Figura 4.14, referente à amostra 3 obtida com maior abertura da agulha, pode-se observar uma coloração branca na zona mais periférica do filme, enquanto que na zona central o filme é quase transparente. Em relação à amostra 7 (Figura 4.15), obtida com menor abertura da agulha, o filme depositado é praticamente transparente, não sendo possível distinguir duas zonas como nas amostras já analisadas. O facto da amostra 3 apresentar uma cor branca mais pronunciada é de esperar, dado que foi obtida com maior abertura da agulha e consequentemente uma maior quantidade de material foi depositada.

Em relação ao diâmetro, o filme da amostra 3 tem um diâmetro externo de 3,0cm e interno de 2,2cm, enquanto que a amostra 7 tem um diâmetro externo de 1,6cm, o que significa que quanto maior for a abertura da agulha, maior será o diâmetro da área pulverizada.

Na Figura 4.16 estão assinaladas três zonas diferentes da amostra 3 de modo a se poder observar as diferenças na cor do filme quando observado ao microscópio óptico.

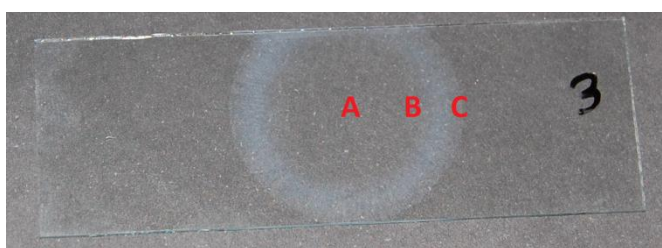


Figura 4.16 – Amostra 3: A – Zona central, B – Zona periférica, C – Limite do filme.

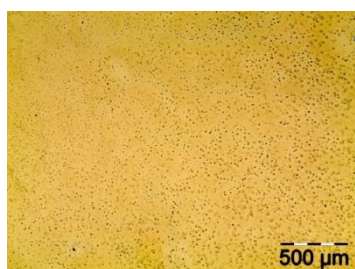


Figura 4.17 – Amostra 3, zona central (A) – ampliação 50x.

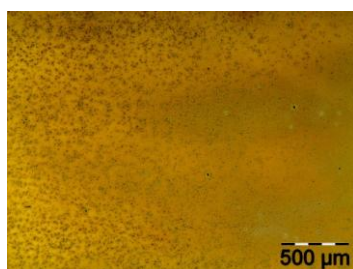


Figura 4.18 – Amostra 3, zona periférica (B) – ampliação 50x.

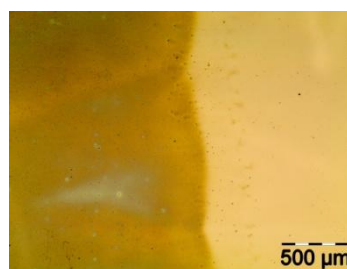


Figura 4.19 – Amostra 3, limite do filme (C) – ampliação 50x.

Desta sequência de imagens é possível verificar que o filme apresenta diferentes cores dependendo da zona da amostra. Na zona central (Figura 4.17) o filme tem uma ligeira coloração mas uniforme. Já na Figura 4.18 o filme apresenta uma coloração que varia entre o amarelo e o verde evidenciando uma variação na espessura, que seria de esperar tendo em conta a zona que se está a observar: zona periférica (B) da Figura 4.16. Na Figura 4.19 pode-se observar a continuação da variação de cores até ao limite do filme. A variação de cores desde o centro da amostra até ao seu limite evidencia um aumento na espessura do filme.

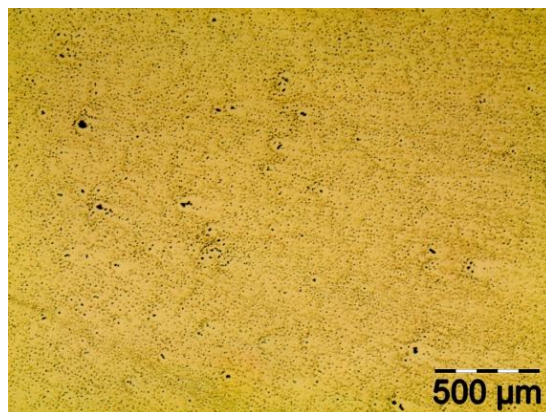


Figura 4.20 - Amostra 7, zona central – ampliação 50x.

Em comparação com a amostra 3 na zona central, o filme da amostra 7 (Figura 4.20) aparenta ser descontínuo, pois podem-se distinguir algumas zonas que parecem não ter filme depositado. Pode-se também observar alguns pontos pretos que se devem a zonas de acumulação de material.

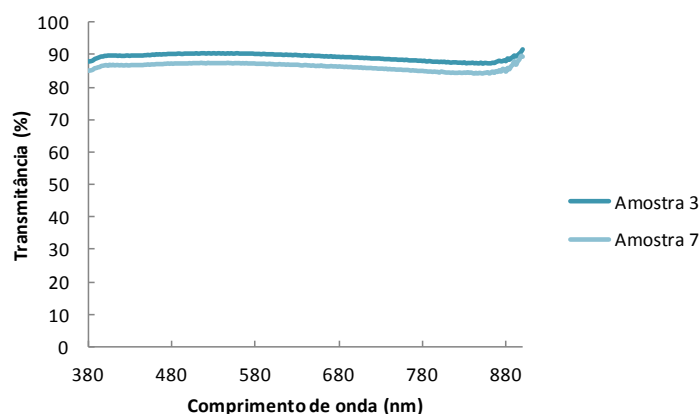


Figura 4.21 - Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 3 e 7.

Na Figura 4.21 pode-se observar o gráfico da transmitância em função do comprimento de onda para as amostras 3 e 7. É de notar que a amostra 3 apresenta uma maior percentagem de radiação transmitida que a amostra 7, apesar desta ser muito mais transparente que a amostra 3. Esta situação poderá acontecer devido ao local onde o feixe passa na amostra.

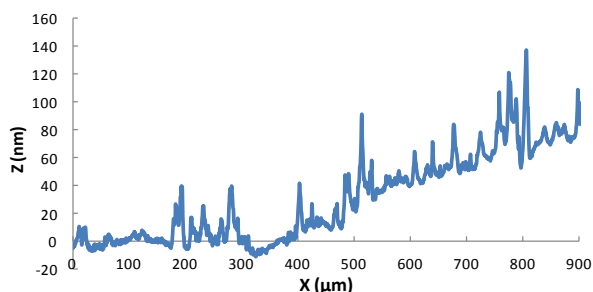


Figura 4.22 – Perfil da amostra 3.

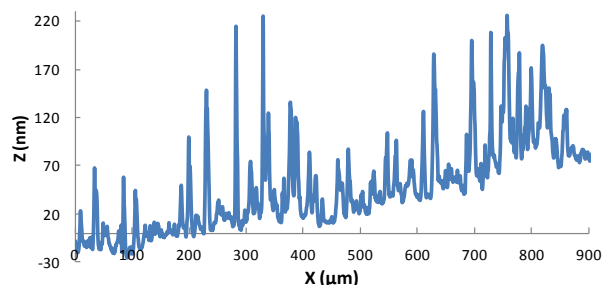


Figura 4.23 – Perfil da amostra 7.

Em relação aos perfis apresentados, são semelhantes aos analisados anteriormente, sendo de evidenciar a elevada rugosidade dos filmes obtidos por pulverização. Verifica-se que a amostra 3 apresenta um perfil com picos de dimensão inferior aos da amostra 7, o que se poderá indicar que

uma maior quantidade de material depositado (maior abertura da agulha) permite obter um filme menos rugoso.

Em suma, a abertura da agulha afecta as propriedades do filme, pois quanto maior a abertura da agulha, há uma diminuição da rugosidade, um aumento da zona branca e consequentemente há um aumento da área do filme depositado.

4.1.3. Influência do tempo de deposição

O tempo de deposição é referente ao tempo em que a solução é pulverizada. Foram estudados dois níveis diferentes para o tempo de deposição: 0,50s e 0,10s. Nas figuras Figura 4.24 e Figura 4.25, é possível observar duas amostras referentes à deposição com diferentes tempos de pulverização, mantendo os restantes parâmetros constantes.



Figura 4.24 – Amostra 10, obtida com um tempo de pulverização de 0,50s.

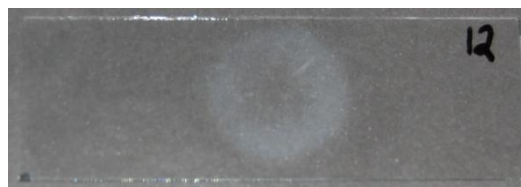


Figura 4.25 – Amostra 12, obtida com um tempo de pulverização de 0,10s.

A amostra 10 (Figura 4.24), obtida com maior tempo de deposição, apresenta uma coloração branca não muito acentuada. O filme da amostra 12 (Figura 4.25) obtida com menor tempo de deposição apresenta também uma cor branca não muito acentuada, mas numa área menor. Verifica-se por isso que o diâmetro do filme depositado da amostra 10 é maior que o da amostra 12, com 3,5cm e 2,5 respectivamente, pelo que o diâmetro do filme aumenta com maior tempo de pulverização.

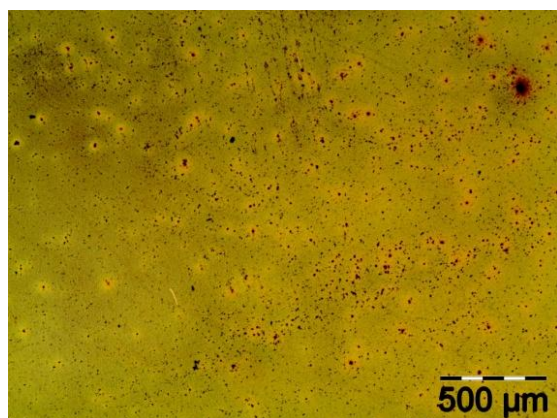


Figura 4.26 – Amostra 10 – ampliação 50x.

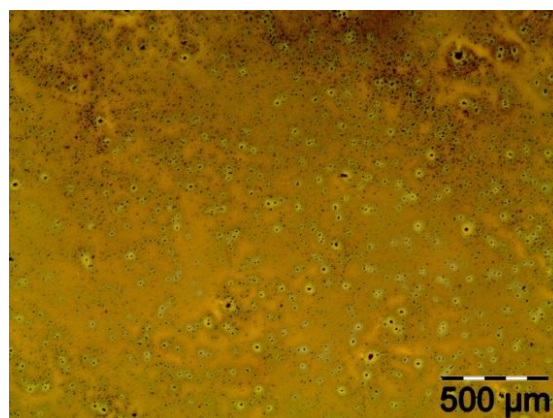


Figura 4.27 – Amostra 12 – ampliação 50x.

Ao comparar a Figura 4.26 e Figura 4.27 pode-se verificar que apesar de a cor ser ligeiramente diferente entre as duas amostras, o aspecto do filme é semelhante. Pode-se então afirmar que o tempo de deposição é um parâmetro que não altera significativamente a uniformidade do filme depositado.

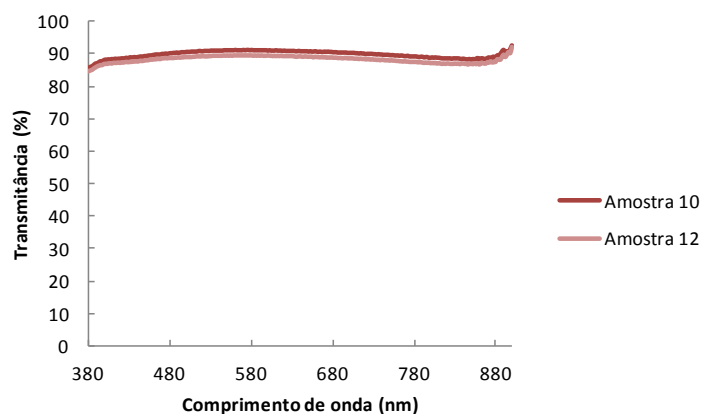


Figura 4.28 - Transmitância vs. Comprimento de onda para as amostras 10 e 12.

Ao observar o gráfico da transmitância em função do comprimento de onda (Figura 4.28) verifica-se que nestas duas amostras, a diferença de transmitância não é muito acentuada, pelo que o tempo de pulverização não afecta a transmitância do filme obtido.

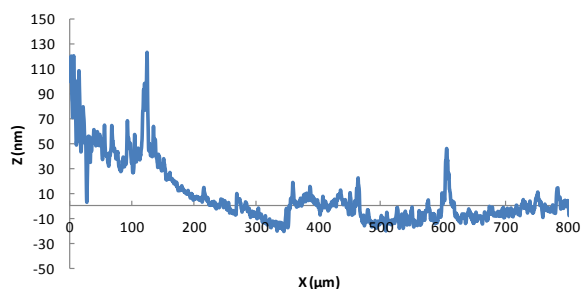


Figura 4.29 – Perfil da amostra 10.

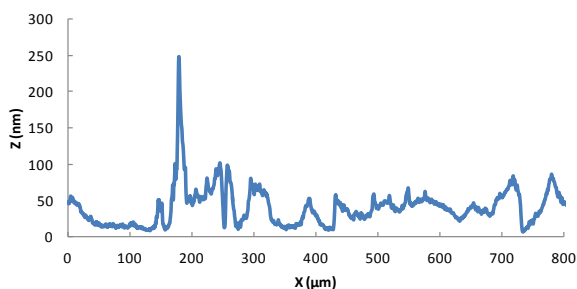


Figura 4.30 – Perfil da amostra 12.

Nos perfis das amostras 10 e 12 verifica-se novamente um elevado nível de rugosidade. Apesar do perfil da amostra 12 apresentar um pico de maior dimensão o restante filme tem um comportamento semelhante ao da amostra 10, pelo que o tempo de pulverização não afecta a rugosidade do filme.

Resumindo, uma variação no tempo de pulverização permite obter filmes com diferentes características: com um maior tempo de pulverização obtêm-se filmes com uma zona branca maior e consequentemente com um maior diâmetro, no entanto sem uma alteração significativa da área da zona “transparente” central.

4.1.4. Influência da pressão de pulverização

A pressão de pulverização é a pressão a que o ar vai atomizar a solução. Foram estudados dois valores para a pressão de pulverização: 2,00bar e 0,50bar. As figuras seguintes são referentes às amostras obtidas com diferentes níveis de pressão, mantendo os restantes parâmetros de pulverização constantes.



Figura 4.31 – Amostra 5, obtida com uma pressão de 2bar.

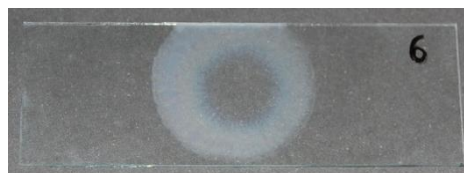


Figura 4.32 – Amostra 6, obtida com uma pressão de 0,50bar.

A amostra 5 (Figura 4.31), obtida com maior pressão de pulverização, apresenta um filme praticamente transparente, em que apenas se consegue observar o limite do filme. A amostra 6 (Figura 4.32), obtida com menor valor de pressão, apresenta um filme com uma coloração branca bastante nítida, sendo que a zona central é transparente mas numa área reduzida. Um aumento da pressão de pulverização leva a que o filme obtido tenha uma zona central “transparente” maior, isto é um diâmetro interno maior.

Em relação ao diâmetro externo do filme, a pressão de pulverização não provoca uma alteração significativa no seu valor, pois a amostra 5 tem um diâmetro externo de 2,8cm e a amostra 6 de 2,7cm. Já em relação ao diâmetro interno verifica-se que o da amostra 5 é de 2,1cm e da amostra 6 é de 1,5cm, verificando-se que há um aumento do seu valor com uma pressão de pulverização maior.

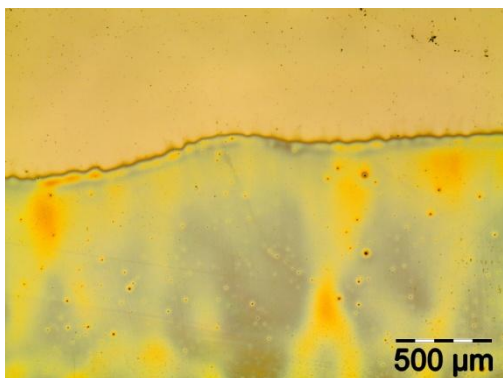


Figura 4.33 – Amostra 5, limite do filme – ampliação 50x.

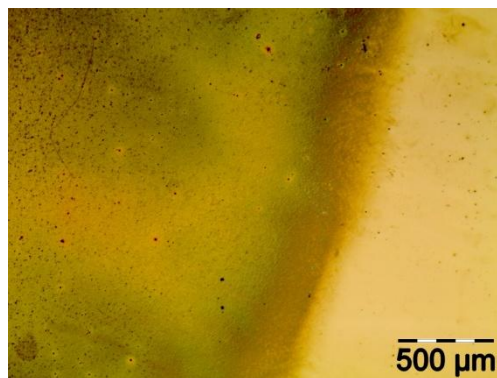


Figura 4.34 – Amostra 6, limite do filme – ampliação 50x.

A amostra 5 quando observada directamente, é praticamente transparente, no entanto quando observada ao microscópio óptico (Figura 4.33), o filme depositado apresenta uma coloração acentuada. A amostra 6 apresenta uma coloração intensa, como esperado pois a imagem ao microscópio óptico é de uma zona em que o filme é branco.

Nas restantes amostras, obtidas com uma diminuição da pressão de pulverização, mantendo os outros parâmetros constantes, verifica-se um aumento da cor branca do filme obtido, indicando por isso uma maior espessura.

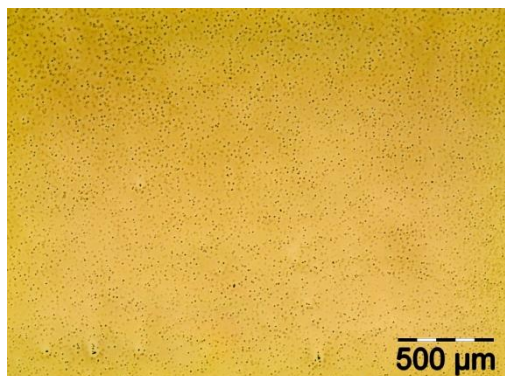


Figura 4.35 – Amostra 5, zona central – ampliação 50x.

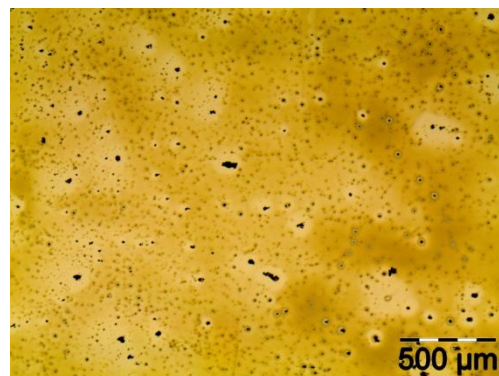


Figura 4.36 – Amostra 6, zona central – ampliação 50x.

Nas figuras anteriores pode-se observar a zona central das amostras 5 e 6. Verifica-se que a amostra 5 é mais uniforme, pois tem uma menor variação da cor do filme comparativamente com a amostra 6. Além disso a amostra 6 apresenta muito mais pontos pretos, que se devem a zonas de acumulação de material ou eventualmente micropoeiras arrastadas para o substrato durante a deposição. Para além de diminuir a zona “transparente” central, a diminuição da pressão leva a que essa zona fique menos uniforme.

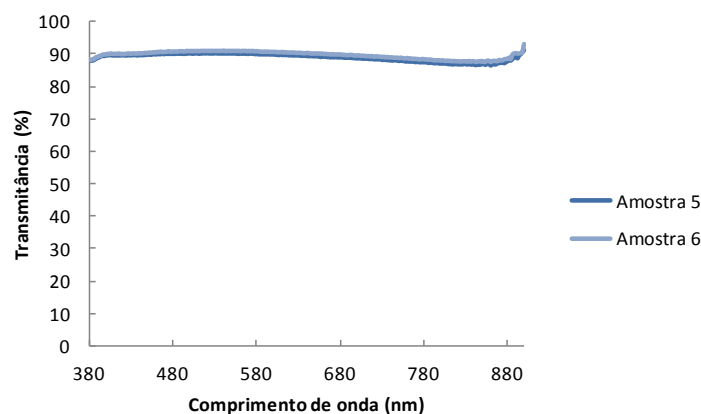


Figura 4.37 - Transmittância vs. Comprimento de onda para as amostras 5 e 6.

Ao comparar a transmittância das duas amostras verifica-se que a diferença existente não é muito significativa, apesar da diferença de cores dos dois filmes, mas como já referido poderá dever-se ao local onde o feixe incide na amostra.

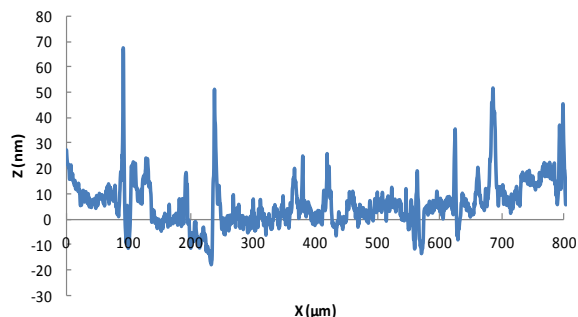


Figura 4.38 – Perfil da amostra 5.

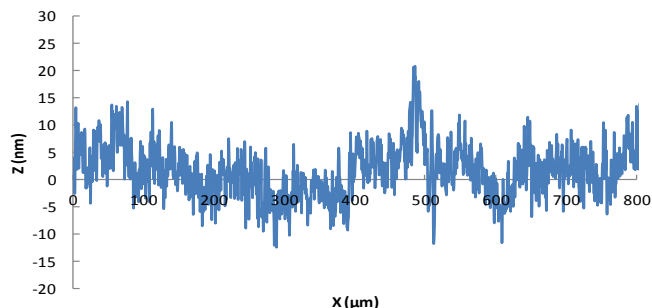


Figura 4.39 – Perfil da amostra 6.

Nas figuras anteriores podem-se observar os perfis das amostras 5 e 6, que mais uma vez apresentam elevada rugosidade. O perfil dos dois filmes é semelhante entre si, à excepção de um

pico na amostra 5 apresentar uma dimensão superior à dos restantes, indicando que a pressão de pulverização não afecta significativamente o perfil dos filmes. Comparando o perfil destas duas amostras com as anteriores, é de salientar que os picos são de muito menores dimensões.

Em suma, uma variação da pressão de pulverização não provoca alterações significativas no diâmetro do filme. Uma maior pressão de pulverização permite a obtenção de filmes com a zona central “transparente” maior, e como não há uma variação significativa na área depositada, significa que a zona branca diminui.

Na Tabela 4.3 estão resumidas as características estudadas dos filmes depositados por pulverização.

Tabela 4.3 – Resumo das propriedades do filme obtido por pulverização.

Amostra	Distância (cm)	Abertura da agulha (voltas)	Tempo (s)	Pressão (bar)	Diâmetro externo (cm)	Diâmetro interno (cm)	Espessura	Uniformidade Visual
1	4,9	$\frac{3}{4}$	0,50	2,00	4,0	2,0	Elevada	Má
2	4,9	$\frac{3}{4}$	0,50	0,50	3,9	1,5	Muito elevada	Má
3	4,9	$\frac{3}{4}$	0,10	2,00	3,0	2,2	Média	Média
4	4,9	$\frac{3}{4}$	0,10	0,50	3,0	1,5	Muito elevada	Má
5	4,9	$\frac{1}{2}$	0,50	2,00	2,6	2,1	Baixa	Boa
6	4,9	$\frac{1}{2}$	0,50	0,50	2,7	1,5	Elevada	Má
7	4,9	$\frac{1}{2}$	0,10	2,00	1,8	1,5	Baixa	Boa
8	4,9	$\frac{1}{2}$	0,10	0,50	2,1	0,8	Média	Média
9	6,4	$\frac{3}{4}$	0,50	2,00	3,4	3,0	Baixa	Boa
10	6,4	$\frac{3}{4}$	0,50	0,50	3,4	1,6	Média	Média
11	6,4	$\frac{3}{4}$	0,10	2,00	2,2	2,0	Baixa	Boa
12	6,4	$\frac{3}{4}$	0,10	0,50	2,5	1,2	Média	Média
13	6,4	$\frac{1}{2}$	0,50	2,00	1,8	1,6	Baixa	Boa
14	6,4	$\frac{1}{2}$	0,50	0,50	2,1	2,0	Baixa	Boa
15	6,4	$\frac{1}{2}$	0,10	2,00	1,3	1,2	Baixa	Média
16	6,4	$\frac{1}{2}$	0,10	0,50	1,3	1,2	Baixa	Média

A classificação da uniformidade foi feita visualmente, estando dividida em três níveis:

- Boa – existe pouca variação na coloração do filme;
- Média – o filme apresenta alguma variação na sua cor;
- Alta – existe uma variação acentuada na cor do filme.

Em relação à classificação da espessura, também foi feita por comparação visual, pois quanto mais branco for o filme mais espesso será. Deste modo a classe de espessura “Muito elevada” corresponde às amostras com a cor branca mais acentuada, enquanto que a classe de espessura “Baixa” corresponde à amostras praticamente transparentes.

Ao comparar as espessuras das amostras, verifica-se que há um aumento da espessura quando a pressão de pulverização aumenta. Uma variação no tempo de pulverização não traduz uma variação significativa da espessura do filme. Por outro lado, com uma maior abertura da agulha obtêm-se filmes como maior espessura. Por fim, com um aumento da distância de pulverização verifica-se uma diminuição da espessura dos filmes.

Na tabela anterior verificam-se também as relações já analisadas da variação parâmetros com o diâmetro tanto externo como interno.

4.1.5. Pulverização em células solares

Da avaliação das amostras obtidas por pulverização, não se encontrou um filme com as propriedades semelhantes às propriedades da amostra de referência. No entanto, algumas das amostras apresentam características que as excluem logo à partida e outras que permitem continuar o estudo desta técnica em células solares.

As melhores amostras são as que apresentam um filme praticamente transparente, e entre elas a amostra 5 destaca-se por apresentar uma menor rugosidade. Deste modo, iniciaram-se deposições em células solares utilizadas na Magpower, com os parâmetros utilizados na amostra 5 (ver Tabela 4.2).

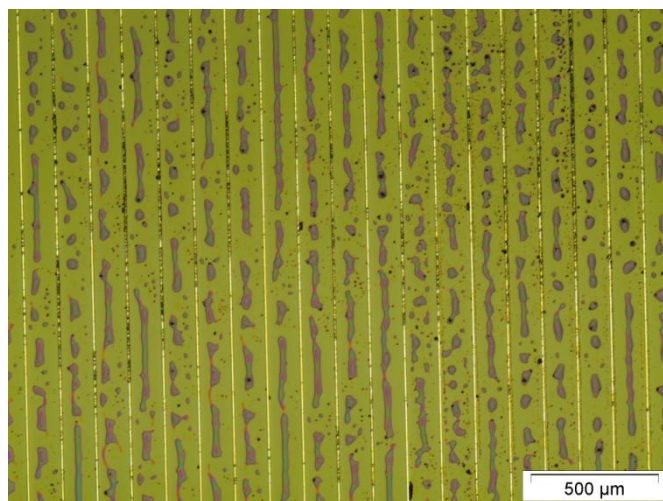


Figura 4.40 – Célula solar com revestimento obtido por pulverização – ampliação 50x.

Na Figura 4.40 pode-se observar a zona central de uma célula solar com revestimento depositado por pulverização. O revestimento é descontínuo, estando sob a forma de gotas com diferentes formas e dimensões. O facto de zona entre contactos parecer não estar revestida pode indicar problemas de molhabilidade da solução de silanos na superfície da célula solar.

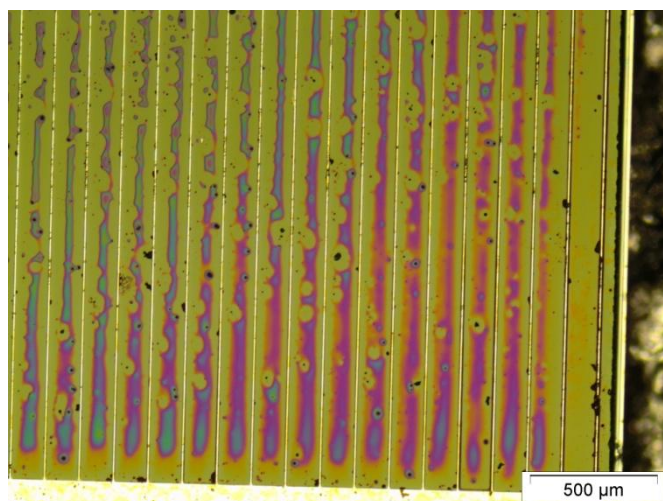


Figura 4.41 – Célula solar com revestimento obtido por pulverização – ampliação 50x.

Na Figura 4.41 pode-se observar a zona junto aos contactos laterais da mesma célula solar da figura anterior. É de salientar a coloração do revestimento, apresentando grande variação de cores, o que significa uma grande variação da espessura do filme. Nessa zona o revestimento parece cobrir

praticamente toda a superfície da célula, o que indicia haver uma melhor molhabilidade da solução com a superfície da célula.

O facto da zona da periferia do filme depositado ser mais espessa leva a que a uniformidade do filme na célula também não seja boa. Deste modo devem alterar-se os parâmetros de deposição para que o diâmetro do filme na zona em que este é uniforme seja maior que a diagonal da célula (1,41 cm); para isso uma maior abertura da agulha ou um maior tempo de pulverização permitem obter filmes com maiores diâmetros.

No entanto os resultados obtidos indicam que mesmo alterando os parâmetros a solução utilizada tem uma viscosidade muito baixa não permitindo obter um filme homogéneo e uniforme, ao invés são formadas gotículas aglutinadas. Assim, é necessário efectuar um estudo da influência da viscosidade da solução nas características dos filmes obtidos por pulverização. Por falta de material não foi possível efectuar em tempo útil esse estudo.

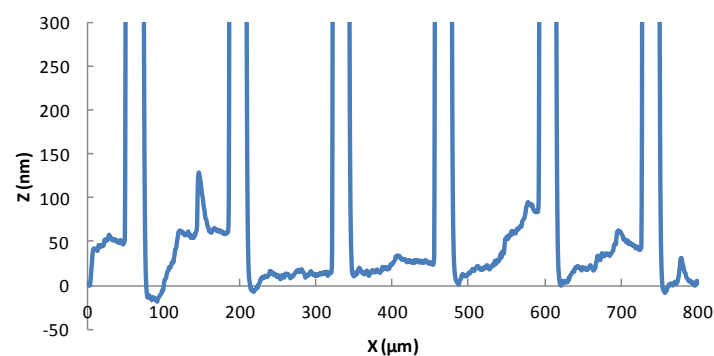


Figura 4.42 – Perfil da amostra obtida por pulverização.

Na Figura 4.42 pode-se observar o perfil de uma célula solar com revestimento obtido por pulverização. As linhas verticais indicam os contactos metálicos e entre estes verifica-se a presença do filme. É de salientar a elevada rugosidade, assim como uma baixa uniformidade do filme, pois entre os contactos verifica-se diferentes quantidades de material depositado.

4.1.5.1. Pré-Tratamento de Plasma de Oxigénio

O propósito deste tratamento de plasma de oxigénio é de melhorar a molhabilidade da solução quando pulverizada sobre a superfície da célula, pois como se verificou anteriormente, o revestimento obtido é descontínuo. Na figura seguinte pode-se observar uma amostra obtida por pulverização com os parâmetros de deposição iguais aos da amostra 5 e com pré-tratamento de plasma de oxigénio.

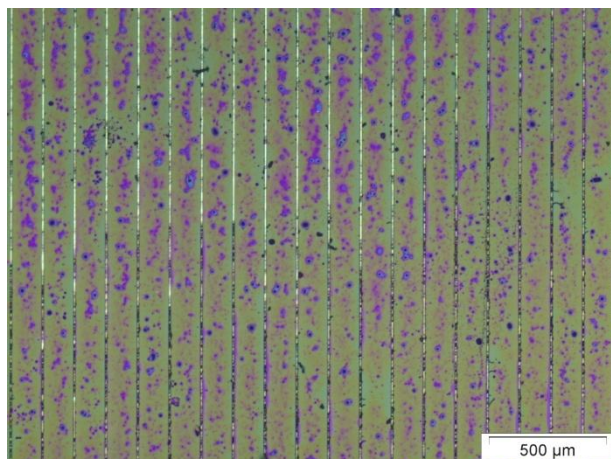


Figura 4.43 – Amostra obtida por pulverização com pré-tratamento de plasma de oxigénio – ampliação 50x.

Na amostra da Figura 4.43 verifica-se que o revestimento não tem o mesmo aspecto que o da amostra sem pré-tratamento. O filme obtido continua a apresentar gotas dispersas ao longo da célula, mas na restante área apresenta uma coloração ligeira, indicando que o filme apresenta uma espessura reduzida. Pode-se então afirmar que o pré-tratamento de plasma tem o efeito desejado, pois ocorre o espalhamento da solução.

4.1.5.2. *Pulverização com diferentes temperaturas no substrato*

Outra forma de alterar a molhabilidade de uma solução é com a variação da temperatura da superfície. Foram por isso produzidas amostras utilizando os mesmos parâmetros que a amostra 5, mas com diferentes temperaturas da célula solar (substrato):

Temperatura do substrato	<div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px; display: inline-block;"> T1=40°C T2=55°C T3=70°C </div>
-----------------------------	--

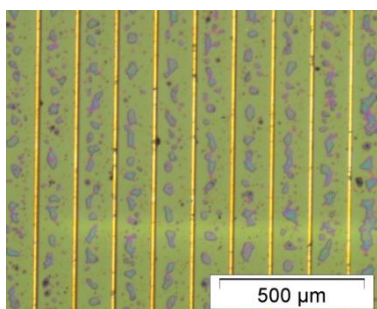


Figura 4.44 – Amostra T₁ – ampliação 50x.

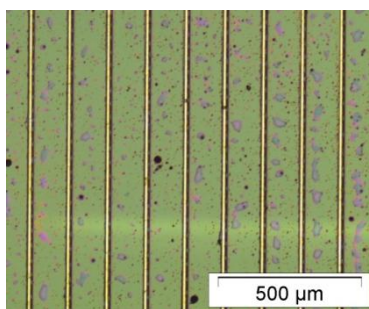


Figura 4.45 – Amostra T₂ – ampliação 50x.

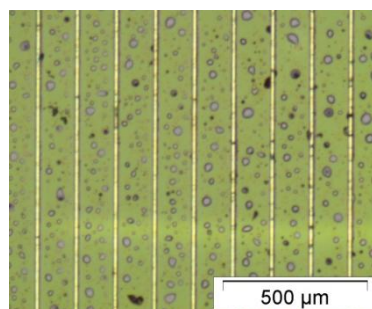


Figura 4.46 – Amostra T₃ – ampliação 50x.

As figuras anteriores são referentes à zona central das células solares com o revestimento depositado a diferentes temperaturas de substrato. Comparando com a amostra sem temperatura no substrato que apresenta gotas relativamente grandes, verifica-se que nas três amostras, há formação de pequenas gotas com uma distribuição não uniforme levando a que o filme seja descontínuo.

Na amostra com a menor temperatura (T₁), as gotas obtidas são de maior dimensão e irregulares. Na amostra com temperatura de substrato intermédia (T₂), as gotas são menores que na amostra anterior, mas continuando com uma forma irregular. Na amostra obtida com maior temperatura de substrato (T₃), as gotas são de pequenas dimensões e com uma forma regular.

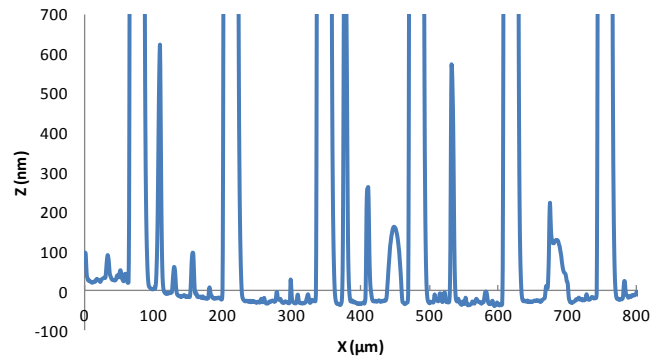


Figura 4.47 – Perfil da amostra T₃.

Na Figura 4.47 pode-se observar o perfil da amostra T₃, semelhante ao das outras duas amostras. Os picos observados na perfilometria correspondem às gotas observadas na imagem de microscopia. Novamente verifica-se uma elevada rugosidade do filme depositado por pulverização, indicando que a deposição com temperatura de substrato não altera este parâmetro do revestimento.

O efeito da temperatura nas características do revestimento não é o pretendido, pois aparentemente o filme é descontínuo, continuando a persistir as gotículas.

4.2. Spin Coating

Inicialmente estava prevista a produção de 18 amostras por *spin coating*, no entanto para as amostras produzidas com menor volume, a solução não cobria a área toda da célula, pelo que na tabela seguinte, as amostras assinaladas não foram produzidas.

Tabela 4.4 – Parâmetros de deposição por *Spin Coating* para cada amostra.

Variáveis			Tempo de rotação (s)		
			15	20	25
Volume 20 μ L	Velocidade de rotação (rpm)	1600	1	2	3
		1400	4	5	6
		1200	7	8	9
Volume 10 μ L	Velocidade de rotação (rpm)	1600	10	11	12
		1400	13	14	15
		1200	16	17	18

4.2.1. Influência do tempo de rotação

No estudo da técnica de *Spin Coating*, foram utilizados três níveis de tempo de rotação. Nas figuras seguintes pode-se observar a zona central da célula solar das amostras obtidas com diferentes tempos de rotação, mantendo os restantes parâmetros constantes, velocidade de rotação em 1400rpm e volume de solução 20 μ L.

Na Figura 4.48 está a imagem da amostra obtida com o menor tempo de rotação: amostra 4; Na Figura 4.49 a amostra obtida com um tempo de rotação de 20s: amostra 5; e na Figura 4.50 a amostra obtida com o tempo máximo de rotação: amostra 6.

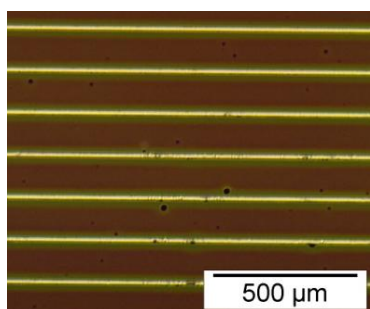


Figura 4.48 – Amostra 4, obtida com o tempo de rotação de 15s – ampliação 50x.

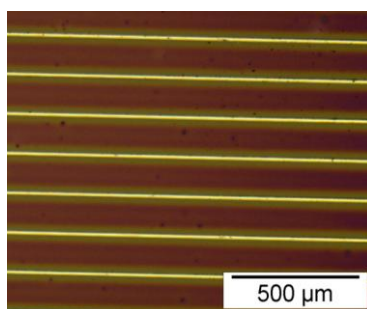


Figura 4.49 - Amostra 5, obtida com o tempo de rotação de 20s – ampliação 50x.

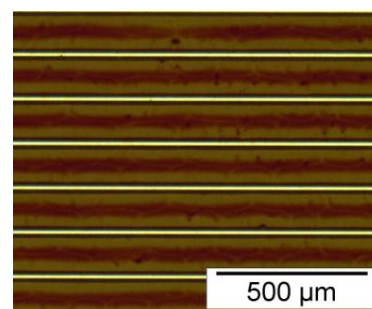


Figura 4.50 – Amostra 6, obtida com o tempo de rotação de 25s – ampliação 50x.

A amostra 4 apresenta uma maior uniformidade pois não existe variações da cor do revestimento, apenas próximo dos contactos verifica-se uma coloração esverdeada, indicando uma diferença na espessura do filme. Na amostra 5 o revestimento, horizontalmente apresenta uma variação da sua cor, indicando uma variação na espessura. Junto aos contactos ocorre o mesmo fenómeno que na amostra anterior. Na amostra 6 o filme é bastante irregular e apresenta duas cores diferentes na zona entre contactos: uma cor mais escura na zona mais central e próximo dos contactos um tom esverdeado, revelando diferenças na espessura do revestimento.

A variação da cor do filme na zona entre contactos está associada a variações de espessura, que podem ser observadas numa perfilometria. O perfil do filme nesta zona é característico da técnica de

spin coating, apresentando a forma de U invertido. Nas figuras seguintes pode-se observar o perfil da zona entre contactos das amostras 4, 5 e 6.

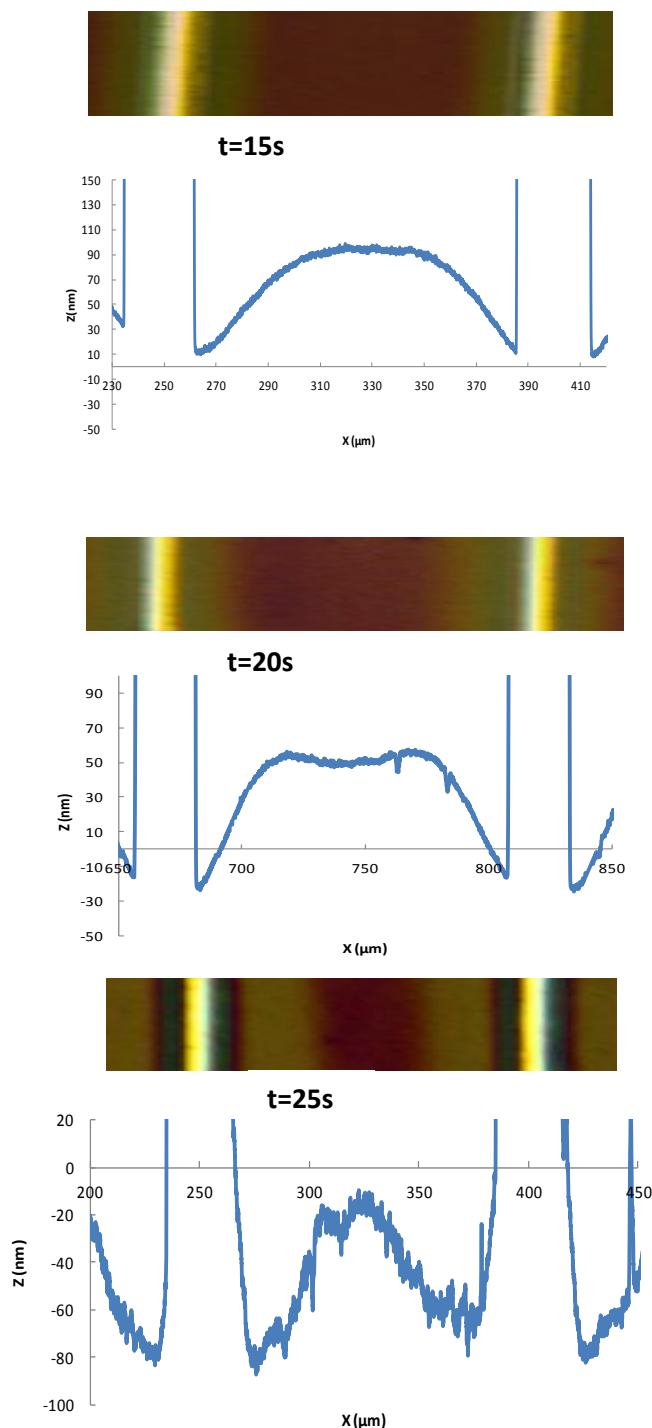


Figura 4.51 – Perfil da zona entre contactos da amostra 4, 5 e 6, variando o tempo de rotação sendo 15, 20 e 25s, respectivamente, associado a uma imagem da zona onde foi efectuada a perfilometria.

Na Figura 4.51 pode-se observar o perfil do filme das amostras 4, 5 e 6 associado a uma imagem da zona entre contactos onde foi realizada a perfilometria, para uma melhor percepção da relação entre a cor do revestimento e a sua espessura. De notar que a cor violeta corresponde a uma maior espessura do filme.

Pode-se verificar que o tempo de rotação influencia fortemente a uniformidade e a espessura do filme depositado entre os eléctrodos. Possivelmente pelos eléctrodos impedirem que haja um maior espalhamento do filme há uma acumulação de material na zona central. Por outro lado, quando aumenta a velocidade a solução não se pode escoar perpendicularmente aos eléctrodos mas há um maior escoamento paralelamente aos eléctrodos e tal está de acordo com os resultados obtidos. Para tempos de rotação maiores não só a espessura do filme é menor como há uma acumulação do mesmo na zona mais central.

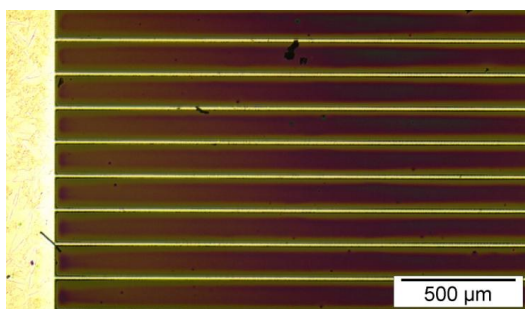


Figura 4.52 – Amostra 4, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.

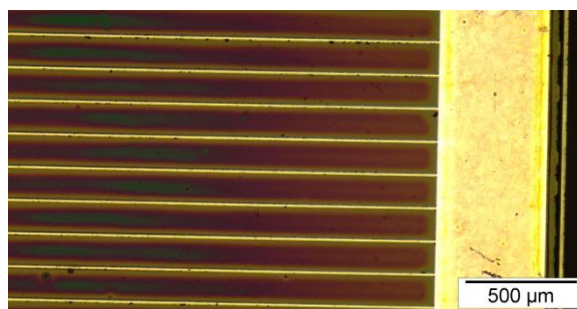


Figura 4.53 – Amostra 5, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.

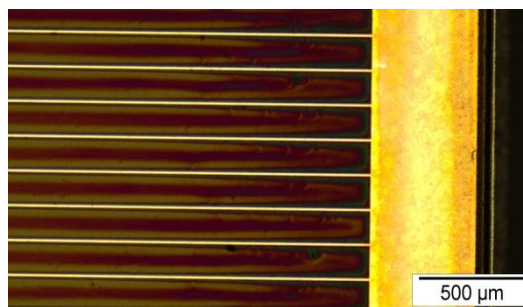


Figura 4.54 – Amostra 6, junto ao contacto lateral – ampliação 50x.

Nas figuras anteriores são apresentadas imagens da zona junto ao contacto lateral das 3 amostras. Na amostra 6 (Figura 4.54), junto ao contacto lateral verifica-se uma acumulação de material, devido à cor verde que o revestimento apresenta, situação que não ocorre nas outras duas amostras, em que a cor junto ao contacto lateral é a cor da superfície da célula solar quando observada ao microscópio. Ao longo da zona entre contactos, pode-se observar um gradiente de cores do revestimento indicando uma variação da espessura. Tal corrobora o que foi afirmado anteriormente.

Este fenómeno da variação da cor do filme ao longo da célula entre os contactos laterais ocorre em praticamente todas as amostras obtidas por *spin coating*. Na Figura 4.55 pode-se observar a esquematização do perfil do revestimento entre os contactos laterais. Verifica-se que na zona central o revestimento apresenta uma menor espessura, e na direcção dos contactos laterais há um aumento da espessura e mesmo junto a estes não há material.



Figura 4.55 – Perfil do revestimento obtido por *spin coating*, entre os contactos laterais.

Em relação à espessura do revestimento, foram obtidos dois valores para cada amostra, pois como já se observou, existem diferenças na coloração do revestimento em zonas diferentes da célula, e consequentemente diferentes espessuras. Deste modo as espessuras estão apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 4.5 – Espessuras das amostras obtidas por *Spin Coating*, com diferentes tempos de rotação.

Amostra (tempo de rotação)	Espessura zona central (nm)	Espessura na zona mais espessa (nm)
4 (15s)	65	93
5 (20s)	61	88
6 (25s)	58	66

Pela análise da Tabela 4.5, pode-se observar que o filme obtido apresenta diferentes espessuras consoante a zona da célula, situação que está de acordo com a análise das imagens obtidas por microscopia óptica.

Comparando estes valores de espessura com os da amostra de referência, que apresenta um valor médio de 14,97nm, verifica-se que são muito superiores, indicando que a técnica de *spin coating* com estes parâmetros não permite obter um filme com a espessura pretendida.

De acordo com a Tabela 4.5 verifica-se que com um aumento do tempo de rotação, obtêm-se filmes com menor espessura. No entanto, como se verificou nas perfilometrias na zona entre contactos, um aumento do tempo de rotação leva a uma maior irregularidade do filme.

4.2.2. Influência da velocidade de rotação

Nas figuras seguintes pode-se observar as imagens ao microscópio óptico, de três amostras obtidas com velocidades de rotação diferentes. A amostra 2 (Figura 4.56) foi obtida com uma velocidade de 1600 rpm, a amostra 5 (Figura 4.57) com 1400 rpm e a amostra 8 (Figura 4.58) com 1200 rpm, mantendo o tempo de rotação em 20s.

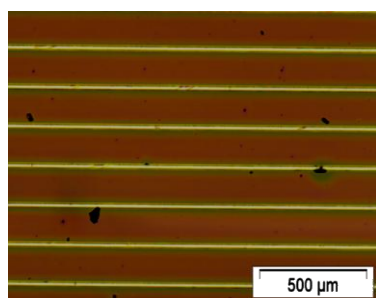


Figura 4.56 – Amostra 2, obtida com uma velocidade de rotação de 1600 rpm – ampliação 50x.

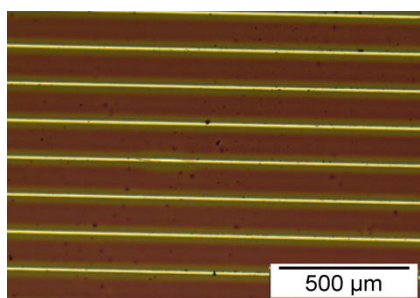


Figura 4.57 – Amostra 5, obtida com uma velocidade de rotação de 1400 rpm – ampliação de 50x.

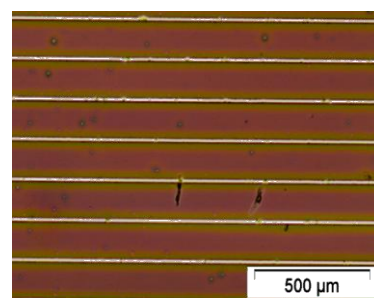


Figura 4.58 - Amostra 8, obtida com uma velocidade de rotação de 1200 rpm – ampliação 50x.

As figuras anteriores são referentes à zona central das amostras 2, 5 e 8. Em todas as amostras verifica-se pouca variação da cor do revestimento, evidenciando pouca variação da espessura, com a diminuição da velocidade de rotação.

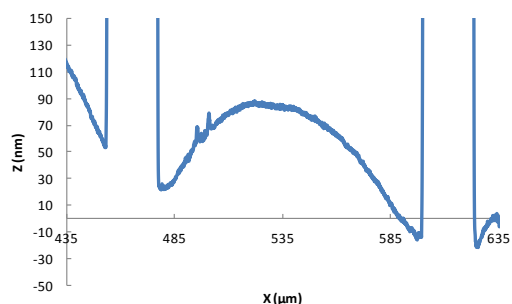


Figura 4.59 - Perfil da zona entre contactos da amostra 2.

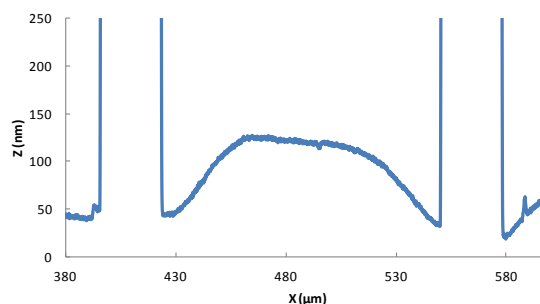


Figura 4.60 – Perfil da zona entre contactos da amostra 8.

De acordo com as figuras anteriores, o perfil das amostras não é muito diferente, pelo que uma diminuição da velocidade de rotação não altera significativamente a forma do revestimento. No entanto, ao comparar o perfil destas amostras com o perfil da amostra de referência é de salientar a variação na espessura na zona entre contactos.

Na tabela seguinte estão apresentadas as espessuras das amostras 2, 5 e 8.

Tabela 4.6 – Espessuras das amostras obtidas por *Spin Coating*, com diferentes velocidades de rotação.

Amostra (velocidade)	Espessura zona central (nm)	Espessura na zona mais espessa (nm)
2 (1600rpm)	34	104
5 (1400rpm)	61	88
8 (1200rpm)	70	140

Ao analisar a Tabela 4.6, verifica-se novamente que dois valores diferentes de espessura. Na zona central da amostra, com um aumento do tempo de rotação verifica-se um aumento da espessura do filme. No entanto, junto na zona mais espessa, a espessura do filme da amostra 5 não acompanha essa relação, provavelmente porque o degrau não está localizado na zona do filme onde a espessura é maior.

Como se pode verificar, com a diminuição da velocidade de rotação ocorre um aumento da espessura do filme obtido por *spin coating*.

4.2.3. Influência do volume de solução

Foram estudados dois níveis para o volume de solução de silanos aplicada na superfície da amostra antes desta entrar em rotação. Na Figura 4.61 pode-se observar o revestimento obtido com um volume de 20 μL de solução de silanos. Na Figura 4.62 pode-se observar a amostra 10 obtida com metade do volume.

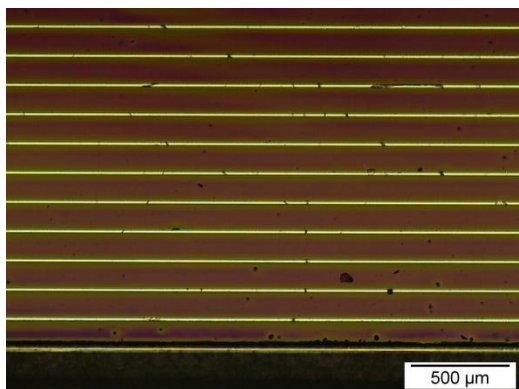


Figura 4.61 – Amostra 1, obtida com um volume de 20 μL de solução de silanos – ampliação 50x.

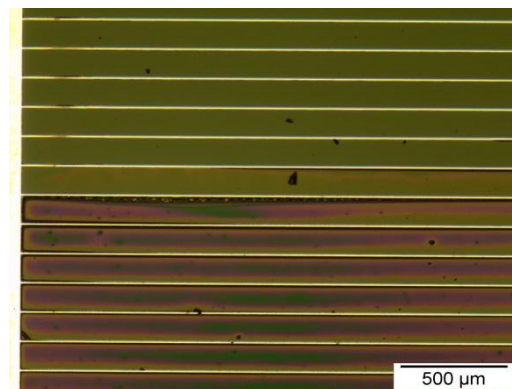


Figura 4.62 – Amostra 10, obtida com um volume de 10 μL de solução de silanos – ampliação 50x.

Como se pode observar, a superfície da célula solar da amostra 10 não ficou completamente revestida, o que significa que 10 μL da solução de silanos não são suficientes para revestir toda a área da célula solar.

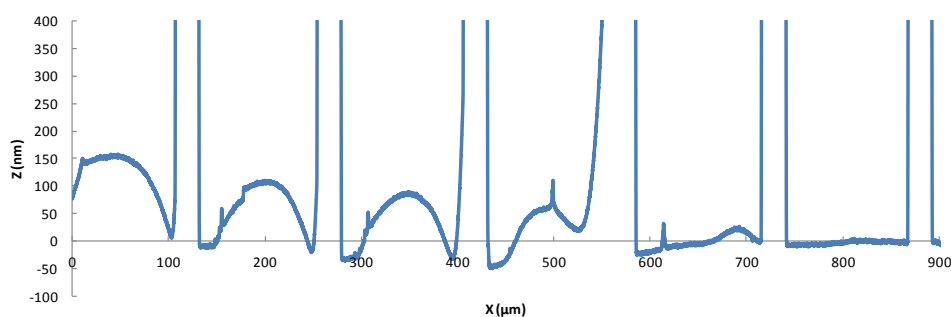


Figura 4.63 – Perfil do filme da amostra 10.

Na Figura 4.63 é possível observar o perfil da amostra 10, em que até cerca dos 600 μm verifica-se a presença do revestimento devido à forma de U invertido na zona entre contactos, e que a partir daí a zona entre contactos surge praticamente sem irregularidades: sem revestimento.

4.3. Dip Coating

Foram revestidas 6 células solares utilizando a técnica de *dip coating*, fazendo variar dois parâmetros, como se pode verificar na tabela seguinte:

Tabela 4.7 – Parâmetros de deposição por *dip coating* para cada amostra.

Amostra	Tempo de imersão (s)	Nº de imersões
1	1	1
2		2
3		3
4	5	1
5		2
6		3

4.3.1. Influência do tempo de imersão

Nas figuras seguintes pode-se observar duas amostras obtidas por *dip coating*, com uma imersão na solução de silanos, diferindo apenas no tempo de imersão: amostra 1 durante 1 segundo e a amostra 4 durante 5 segundos.

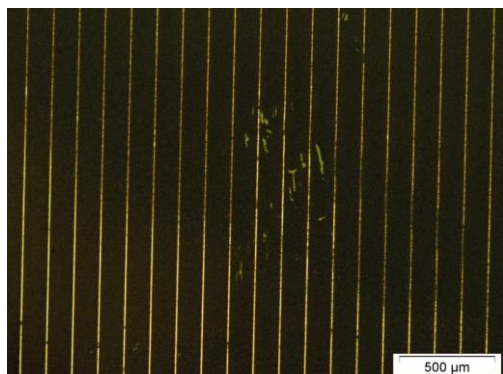


Figura 4.64 – Amostra 1, obtida com uma imersão de 1 segundo – ampliação 50x.

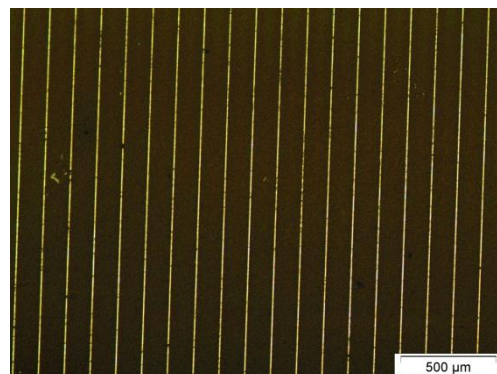


Figura 4.65 - Amostra 4, obtida com uma imersão de 5 segundos – ampliação 50x.

Entre as duas amostras apresentadas não se observam diferenças significativas. No entanto, comparando com as amostras anteriormente obtidas por outras técnicas, é de salientar a cor escura do revestimento. Esta situação acontece porque a espessura do filme é muito elevada e o fenómeno de interferência com a radiação não ocorre como nas outras amostras.

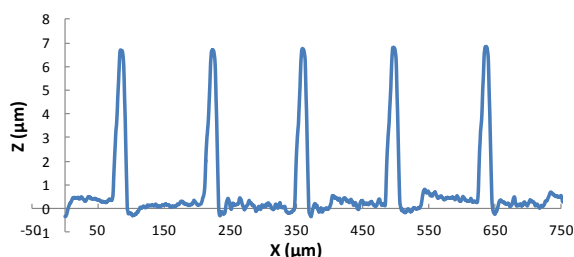


Figura 4.66 – Perfil da amostra 1.

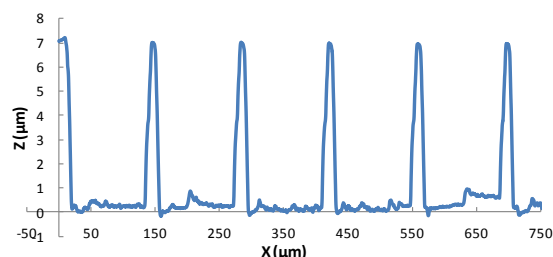


Figura 4.67 – Perfil da amostra 4.

Nas figuras Figura 4.66 e Figura 4.67 podem-se observar os perfis correspondentes às amostras 1 e 4. Em ambas as amostras o revestimento é muito irregular, quando comparado com a técnica de *spin coating* e até mesmo com a técnica de pulverização.

Tabela 4.8 – Espessura e rugosidade das amostras obtidas por *dip coating*.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
1	349,0	90,9
2	2795,7	254,5
3	4177,3	575,8
4	631,5	137,9
5	1315,2	106,9
6	1170,4	141,7

Ao comparar as amostras 1 e 4 verifica-se que a amostra 4 tem uma maior espessura, devido ao maior tempo de imersão em solução. No entanto, para as restantes amostras a variação da espessura não ocorre da mesma forma. Para as amostras 2 e 5, ambas obtidas com duas imersões na

solução, a amostra com menor tempo (amostra 2) de imersão apresenta uma maior espessura. Esta situação também acontece para as amostras 3 e 6, ambas com 3 imersões.

Este fenómeno ocorre porque as amostras são novamente colocadas na solução, e nas amostras que mais tempo ficam imersas, o solvente consegue dissolver algumas das moléculas que já tinham reagido com a superfície da célula.

Resumindo, a espessura em função do tempo de imersão depende do número de imersões que amostra foi submetida. Para uma imersão, quanto mais tempo a amostra estiver imersa, maior será a espessura do revestimento. Para duas e três imersões, a espessura do revestimento diminui com o aumento de tempo de imersão.

A espessura média do filme obtido por transferência é de 14,97nm, quase 2 ordens de grandeza inferior à espessura dos filmes obtidos por *dip coating*, indicando que esta técnica não permite obter filmes muito finos. Em relação à rugosidade dos filmes obtidos por *dip coating*, os valores são muito elevados, um resultado que se pretende evitar, pois o revestimento deverá ser o mais uniforme possível.

4.3.2. Influência do número de imersões

Nas figuras seguintes pode-se observar duas amostras obtidas por *dip coating*, obtidas com diferentes vezes de imersão.

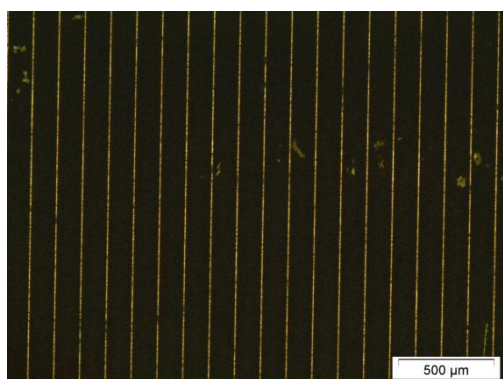


Figura 4.68 – Amostra 2, obtida com 2 imersões de 1s cada – ampliação 50x.

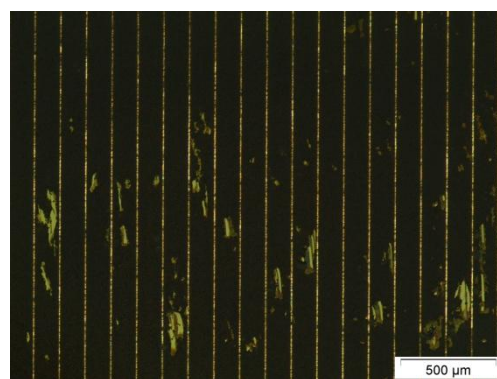


Figura 4.69 - Amostra 2, obtida com 3 imersões de 1s cada – ampliação 50x.

Novamente é de salientar a cor escura das amostras obtidas por *dip coating*. Comparando as duas amostras, verifica-se que a amostra 3 (Figura 4.69) apresenta algumas zonas em que o revestimento descascou, isto devido à maior espessura do filme, ocorreu a descoesão do mesmo.

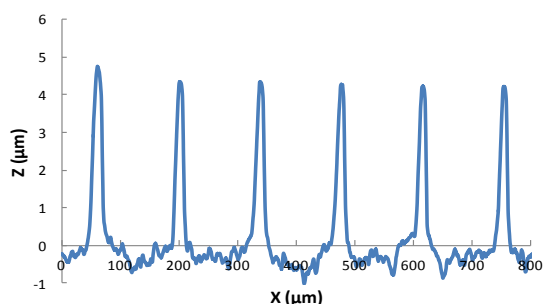


Figura 4.70 – Perfil da amostra 2.

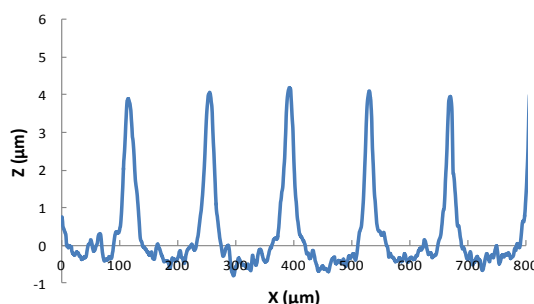


Figura 4.71 - Perfil da amostra 3.

Nas figuras anteriores podem-se observar os perfis das amostras 2 e 3, sendo que o elevado nível irregularidade do revestimento continua presente. É de salientar a “altura” dos contactos, pois o

filme depositado apresenta uma espessura elevada, ocupando assim o espaço da zona entre contactos, resultando numa menor altura “aparente” dos contactos.

Recorrendo novamente à Tabela 4.8, pode-se analisar as espessuras do revestimento, desta vez em função do número de imersões. Para as amostras obtidas com um tempo de imersão de 1 segundo, verifica-se que com o aumento do número de imersões ocorre um aumento da espessura do filme. Para as amostras obtidas com um tempo de imersão de 5 segundos, ocorre um aumento da espessura do filme da amostra com uma imersão para a amostra com duas imersões, no entanto não tão acentuado como nas amostras com um tempo de imersão de 1 segundo. Na amostra com três imersões ocorre uma diminuição da espessura do filme, que como já explicado, se deve a um maior tempo de imersão leva a que o solvente remova algum do material que já tivesse reagido com a superfície.

Tabela 4.9 – Resumo das características dos filmes obtidos por *dip coating*.

Amostra	Tempo de imersão (s)	Nº de imersões	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
1	1	1	349,0	90,9
2		2	2795,7	254,5
3		3	4177,3	575,8
4	5	1	631,5	137,9
5		2	1315,2	106,9
6		3	1170,4	141,7

Na Tabela 4.9 estão apresentadas as características dos filmes obtidos por *dip coating*. Como já analisado verifica-se um aumento da espessura com um maior número de imersões com um tempo de imersão de 1s. Para imersões de 5s este fenómeno já não se verifica, pois para a amostra com três imersões a espessura é menor que a amostra com duas imersões.

4.4. Plasma de Oxigénio

Neste capítulo pretendeu-se estudar o efeito do tratamento de plasma de oxigénio na molhabilidade do adesivo à base de silicone na superfície da célula. Se estes tratamentos surtirem efeito, poderá ser possível a aplicação do adesivo à base de silicone sem a aplicação do revestimento à base de silanos.

Para verificar o efeito dos tratamentos de plasma na molhabilidade do silicone nas células solares, determinou-se a área inicial ($t=0\text{min}$) e final ($t=5\text{min}$) de uma gota aplicada na superfície da célula e calculou-se a razão entre as mesmas.

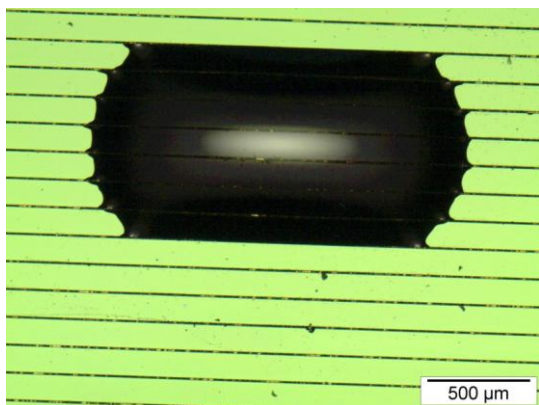


Figura 4.72 – Imagem captada ao microscópio (ampliação 50x) de uma gota de silicone na superfície da Amostra P2B em t=0min.

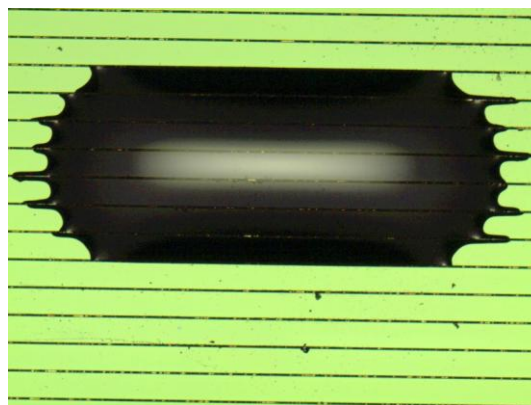


Figura 4.73 – Imagem captada ao microscópio (ampliação 50x) de uma gota de silicone na superfície da Amostra P2B em t=5min.

Na Figura 4.72 pode-se observar uma gota de silicone, poucos segundos após a aplicação na superfície da célula solar sujeita a um tratamento de plasma de oxigénio. Na Figura 4.73 é possível observar a mesma gota passados 5 minutos da aplicação. É de notar o aumento da área coberta pelo adesivo, sendo que o progresso da gota se faz junto aos contactos.

A área da gota foi determinada recorrendo ao *software* de tratamento de imagem *Image J*. Deste modo, a razão entre a área final e a área inicial de uma gota de silicone na superfície das células solares tratadas e não tratadas é:

Tabela 4.10 – Valores da razão da área final e área inicial de uma gota silicone na superfície de células solares com e sem tratamento de plasma.

Tratamento	Amostra	Razão
P0	A	1,50
	B	1,50
P1	A	1,21
	B	1,25
P2	A	1,32
	B	1,20
P3	A	1,51
	B	1,45
P4	A	1,34
	B	1,46
P5	A	1,29
	B	1,47
P6	A	1,47
	B	1,44
P7	A	1,51
	B	1,50
P8	A	1,50
	B	1,72

As células sem tratamento (tratamento 0) apresentam um valor de razão de 1,50 o que significa que a área final da gota é 50% maior que a área inicial, indicando que o silicone apresenta uma boa molhabilidade mesmo sem o tratamento de plasma.

Em relação aos tratamentos efectuados não parecem ter grande efeito na molhabilidade do adesivo pois em apenas uma amostra há um aumento da razão em relação às amostras sem tratamentos. A maior parte dos tratamentos não levam a uma alteração significativa da razão e em alguns casos há mesmo uma diminuição da razão entre as áreas final e inicial.

Só a realização de testes de adesão permitiria concluir acerca da melhoria ou não da adesão do adesivo à superfície da célula solar, com o tratamento de plasma de oxigénio. No entanto, devido à logística envolvida nesse processo não foi possível realizar os testes de adesão, porque o tratamento de plasma perde o seu “efeito” ao fim de pouco tempo e a aplicação do adesivo só pode ser efectuada na empresa de modo a ter as mesmas características de outras amostras.

4.5. Testes de Adesão

Foram realizados testes de adesão em duas amostras de cada técnica de deposição do revestimento estudada:

- Pulverização (nome das amostras: Pul#);
- Pulverização com temperatura no substrato (nome das amostras: PulT#);
- Pulverização com pré-tratamento de plasma (nome das amostras: P#);
- *Spin coating* (nome das amostras: SC#);
- *Dip coating* (nome das amostras: DC#).

4.5.1. Aplicação de força rotacional

Inicialmente observou-se a superfície da célula solar ao microscópio óptico, através do prisma e do silicone.

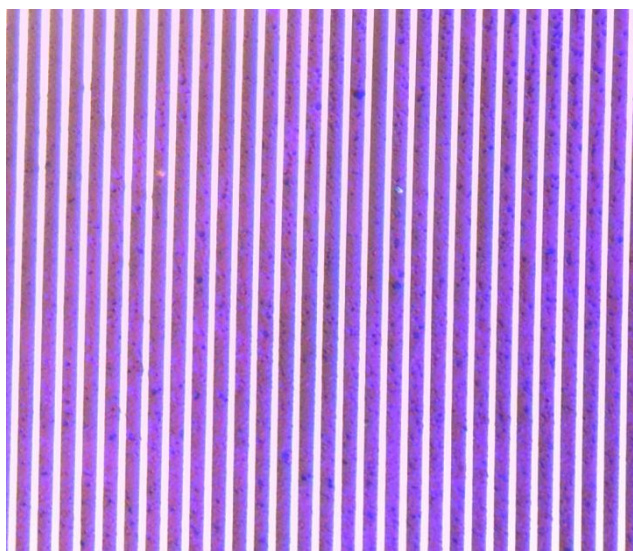


Figura 4.74 – Amostra Pul2, antes da aplicação de força.

Na figura anterior pode-se observar a amostra Pul2, em que na zona entre contactos se verifica a presença de alguns pontos escuros (acumulação de material), característicos da deposição do revestimento por pulverização.



Figura 4.75 – Amostra Pul2, após a aplicação de uma ligeira força.

Na Figura 4.75 pode-se observar a amostra Pul2 após a aplicação de uma ligeira força rotacional. Em relação à figura anterior, verifica-se a presença de pontos brancos que surgem devido ao fenómeno de delaminação.

A delaminação surge devido à descoesão da interface adesivo/célula ou adesivo/prisma. Assim nas novas interfaces ar/adesivo e ar/célula ou prisma, observam-se zonas brancas. Estas zonas têm este aspecto porque ocorre reflexão total interna, devido à diferença dos índices de refração, de acordo com a Lei de Snell.



Figura 4.76 – Amostra Pul2, após a aplicação de uma força mais intensa.

Na figura anterior pode-se observar a mesma região da amostra anterior, mas após a aplicação de uma força mais intensa, sendo de notar um aumento das zonas de delaminação.

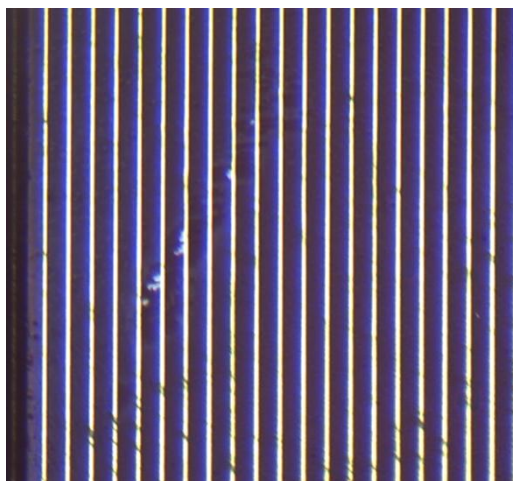


Figura 4.77 – Amostra obtida por transferência, após a aplicação de uma força.

Na imagem anterior, pode-se observar a amostra obtida por transferência após a aplicação de uma força de rotação. Ao observar-se toda a área de célula solar, apenas na zona apresentada na figura anterior é que se encontrou pontos de delaminação. Ao comparar-se com a amostra anterior (Pul2) verifica-se uma grande diferença na quantidade de pontos de delaminação.

Como a diferença entre as duas amostras reside na técnica de deposição do revestimento, e a amostra obtida por transferência apresenta uma menor ocorrência de delaminação, pode-se concluir que a delaminação, na amostra obtida por pulverização ocorre essencialmente na interface adesivo/célula solar. Este resultado indica que o desempenho do revestimento como promotor de adesão não é o pretendido quando depositado por pulverização.

O fenómeno de delaminação ocorreu em todas as amostras estudadas, podendo ter ocorrido em zonas diferentes da amostra e em menor ou maior grau. Nas figuras seguintes podem-se observar as zonas de delaminação de algumas das amostras com revestimento produzidos por *dip coating* (Figura 4.78) por *spin coating* (Figura 4.79) e por pulverização (Figura 4.80), exemplificativas de como a delaminação ocorreu nas diferentes amostras.

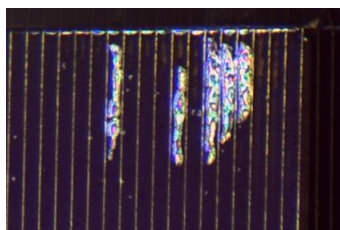


Figura 4.81 – Delaminação na amostra DC2.

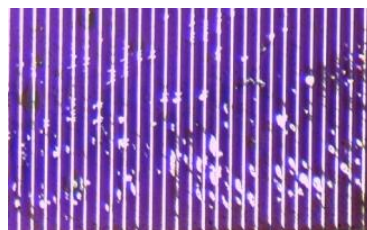


Figura 4.82 – Delaminação na amostra SC2.

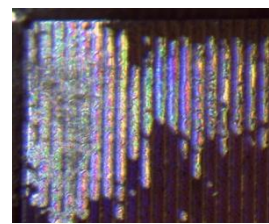


Figura 4.83 – Delaminação na amostra P1.

As amostras em que a delaminação ocorreu em menor grau, ainda que não comparável com a amostra obtida por pulverização, foram as amostra PulT1, PulT2, P2 e SC1. Para as amostras obtidas com pré-tratamento de plasma e *spin coating*, os resultados são ambíguos, pois numa das amostras de cada técnica ocorreu delaminação muito acentuada, enquanto que noutra ocorreu em muito menor grau.

4.5.2. Aplicação de uma tensão de corte

Os testes de adesão realizados com aplicação de uma tensão de corte às células e prismas mostram-se nas imagens de microscópio das figuras seguintes.

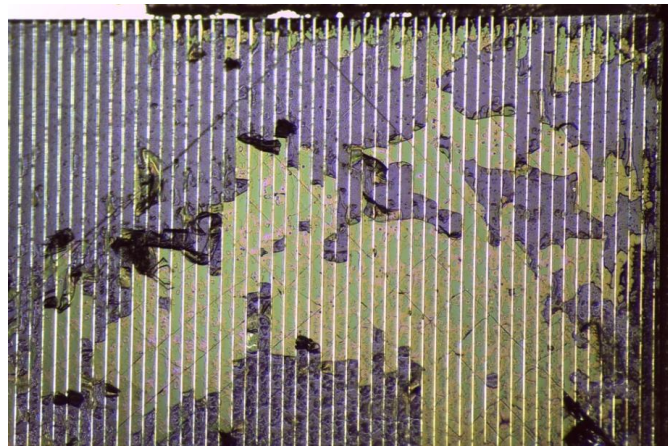


Figura 4.84 – Superfície de fractura da célula da amostra Pul2, após a remoção do prisma.

Na Figura 4.84 pode-se observar a superfície da célula solar da amostra obtida por pulverização, após a remoção do prisma. É de notar duas cores diferentes, a cor azul corresponde ao adesivo, enquanto que a cor verde corresponde à superfície da célula. O facto do adesivo ter sido removido da superfície indica que as forças de adesão nessas zonas da célula eram inferiores às forças de adesão em relação ao prisma. Este é um resultado que não se pretende pois as forças de adesão deveriam ser superiores na interface do adesivo com a célula do que com o prisma, já que os contactos metálicos aumentam a área de contacto.

Na mesma figura pode-se ainda observar linhas paralelas entre si, fazendo cerca de 45° com a grelha de contactos da célula. Estas linhas surgiram após a aplicação da força de modo a remover o prisma, e corresponde a fracturas. O facto destas fracturas ocorrerem de uma forma tão homogénea é devido à célula ser frágil e o seu substrato ser monocristalino.



Figura 4.85 – Ampliação da zona da célula sem adesivo (amostra Pul2).

Na figura ao lado pode-se observar em pormenor a zona da superfície da célula onde foi arrancado o adesivo. Entre os contactos verifica-se a presença de uma cor rosa que corresponde ao revestimento promotor de adesão. A forma irregular do revestimento é consistente com a técnica de deposição por pulverização.

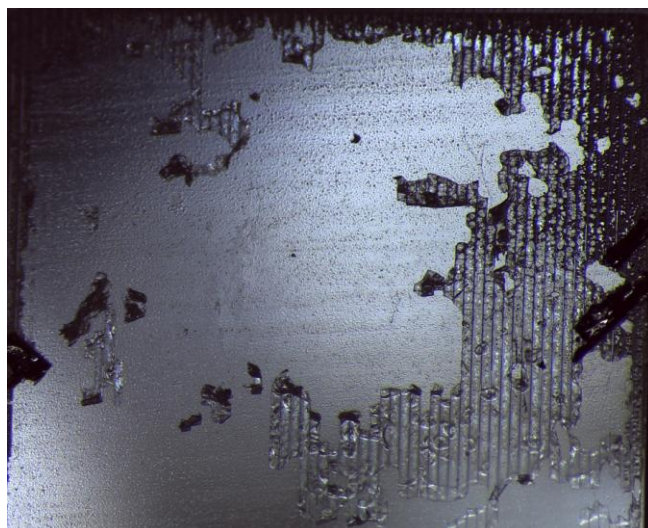


Figura 4.86 – Superfície de fractura do prisma, amostra Pul2.

Na figura anterior pode-se observar a superfície de fractura do prisma, em que as zonas mais escuras correspondem à presença de adesivo, na restante área observa-se a superfície do prisma com revestimento.

Neste teste ocorreu uma ruptura adesiva pois a falha ocorreu na interface do adesivo, quer com o prisma quer com a célula. Como já referido, o modo de ruptura pretendido seria coesivo, ou caso fosse uma ruptura adesiva, ocorresse na interface adesivo/prisma. Nesta amostra ocorreu a pior situação, em que uma parte significativa do adesivo ficou no prisma, indicando uma má adesão entre o adesivo e a superfície da célula, e consequentemente mau desempenho do revestimento promotor de adesão.

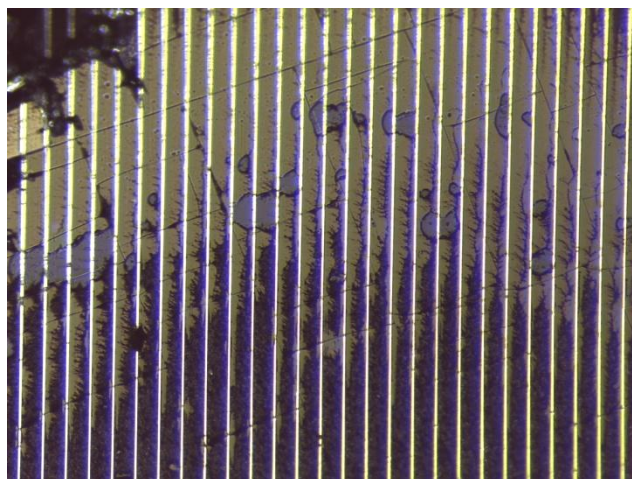


Figura 4.87 – Superfície de fractura da célula solar na amostra obtida por transferência.

Na Figura 4.87 pode-se observar a superfície da amostra obtida por transferência. Na parte superior da imagem, a cor verde corresponde à superfície da célula, na parte inferior da imagem a cor escura, corresponde à superfície de ruptura coesiva do adesivo, que tem uma aparência rugosa.

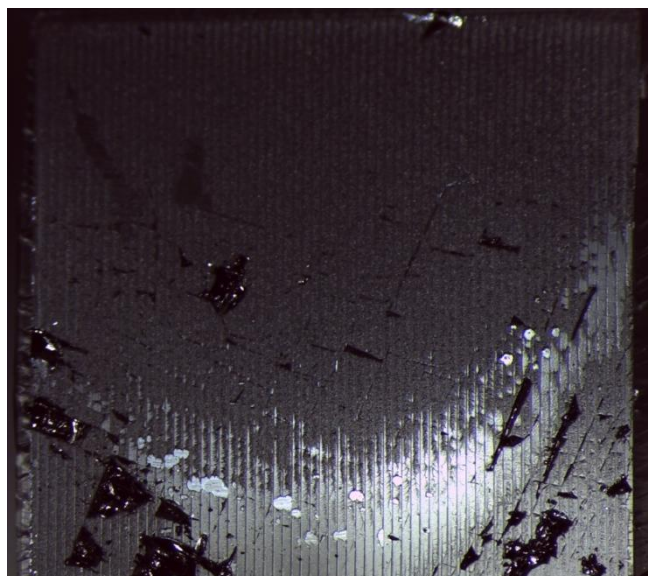


Figura 4.88 – Superfície de fractura do prisma, na amostra obtida por transferência.

Na figura anterior pode-se observar a superfície do prisma após o teste de adesão. A zona superior mais escura corresponde à superfície de ruptura coesiva, semelhante à da figura anterior. Na parte inferior da imagem, verifica-se a presença do adesivo. Nesta amostra a ruptura foi mista: ocorreu ruptura coesiva na maior parte da amostra, e ruptura adesiva na restante área. No entanto a ruptura adesiva ocorreu na interface adesivo/célula, uma situação não pretendida.

De forma a comparar os resultados das amostras nos testes de adesão, determinou-se a percentagem de adesivo que permaneceu na superfície da célula solar. Para isso recorreu-se ao *software* de tratamento de imagem *Image J*. No caso da amostra obtida por transferência, como ocorreu ruptura coesiva do adesivo, determinou-se a área onde esse fenómeno ocorreu: 66,9%; enquanto que na restante área da célula o adesivo foi removido, ficando na superfície do prisma - Figura 4.88. Nas restantes amostras os resultados foram os seguintes:

Tabela 4.11 – Percentagem de adesivo que permaneceu na superfície da célula.

Amostra	Percentagem de adesivo que permaneceu na célula
Pul1	34,1%
Pul2	69,2%
PulT1	34,6%
PulT2	10,4%
P1	87,3%
P2	53,3%
SC1	73,0%
SC2	80,7%
DC1	99,1%
DC2	68,3%

Ao analisar a Tabela 4.11 observa-se que há uma grande variação da percentagem de adesivo que permaneceu na célula solar. Mesmo para amostras obtidas pela mesma técnica, verificam-se resultados bastante distintos, como no caso das amostras obtidas por pulverização.

A técnica que apresenta os melhores resultados (maior percentagem de adesivo na superfície da célula), em ambas as amostras, é a técnica de *dip coating*. No entanto, são das amostras que apresentam um maior grau de delaminação aquando da aplicação de uma força de rotação, para além do filme ser muito espesso e rugoso.

Em relação à técnica de pulverização, independentemente do processo (normal, plasma ou temperatura), verificam-se resultados em média inferiores aos das outras técnicas. Os piores resultados são mesmo nas amostras obtidas por pulverização com temperatura de substrato, no entanto são as amostras em que se observou menor grau de delaminação.

As amostras obtidas por pulverização apresentam uma percentagem média de adesivo na célula inferior à das amostras obtidas com pré-tratamento de plasma, indicando que o pré-tratamento teve um efeito positivo no desempenho do revestimento, aumentando a adesão do adesivo à célula.

Comparando todas as amostras com a amostra obtida por transferência, verifica-se que os resultados são muito inferiores. Uma característica comum entre as amostras é a baixa uniformidade, que aparentemente é o factor que impede um bom desempenho do filme promotor de adesão.

Em todas as amostras foi possível remover o prisma. Este teste foi manual, pelo que a seguinte escala de comparação é subjectiva e depende do operador. A escala vai de 1 a 5, em que 5 representa a força máxima que foi necessária para remover o prisma.

Tabela 4.12 – Escala relativa da força necessária para remover o prisma em cada amostra.

Amostra	Escala de Força
Transferência	5
Pul1	4
Pul2	4
PulT1	4
PulT2	4
P1	2
P2	2
SC1	3
SC2	3
DC1	1
DC2	1

Analisando a Tabela 4.12 verifica-se que a amostra em que foi necessário aplicar mais força foi a amostra obtida por transferência. A amostra em que foi necessária menos força foi a amostra obtida por *dip coating*, no entanto esta amostra foi a que obteve um melhor resultado em relação à percentagem de adesivo que permaneceu na célula.

Analisando novamente as amostras obtidas por pulverização verifica-se que apesar de apresentarem uma percentagem de adesivo na célula menor que nas amostras com pré-tratamento, foi necessário mais força para remover o prisma.

Comparando estes resultados com a percentagem de adesivo que permaneceu na célula, verifica-se um resultado interessante, pois nas amostras em que foi necessário aplicar mais força para remover o prisma, no geral foram as que apresentaram menor percentagem de adesivo na célula. Ou seja, existe uma relação inversa entre a força e a quantidade de adesivo que permanece na célula.

5. Conclusões

Com este trabalho foi possível estudar um revestimento promotor de adesão na superfície das células solares da Magpower, recorrendo a três diferentes técnicas de deposição de filmes finos poliméricos: pulverização, *spin coating*, *dip coating*, com ou sem aquecimento ou tratamento da superfície da célula por plasma. No entanto as propriedades do filme não foram as pretendidas, isto é, semelhantes às do revestimento obtido por transferência, que apresentou os melhores resultados nos testes de adesão. O filme obtido por transferência apresenta baixa rugosidade, e uma espessura média de 14,97nm. Nos testes de adesão foi a única amostra em que ocorreu fractura coesiva do adesivo, apresentando por isso os melhores resultados.

Os filmes obtidos por pulverização apresentam em geral uma grande desuniformidade e rugosidade. Por nessa razão não foi possível uma medida de espessura fiável. Os testes de adesão às amostras obtidas por pulverização indicam que o revestimento produzido não apresentou um bom desempenho, quando comparado com outras técnicas.

Foi também testada a influência da temperatura do substrato nos revestimentos obtidos por pulverização com temperatura no substrato. Os resultados revelaram que não houve optimização da uniformidade e adesão do filme com o aumento da temperatura do substrato. Os testes de adesão nestas amostras foram os que demonstraram piores resultados em termos de adesão do adesivo à célula, pois apresentaram as menores percentagens de adesivo na superfície da célula. No entanto, foram as amostras em que a delaminação ocorreu em menor grau, à excepção das amostras obtidas por transferência.

Em relação às amostras obtidas por pulverização com pré-tratamento de plasma, verificou-se que ocorreu um melhor espalhamento da solução. Nos testes de adesão, as duas amostras apresentaram resultados bem diferentes, uma delas apresentou um elevado grau de delaminação e outra nem tanto. No entanto, em ambas não foi necessária a aplicação de uma força muito elevada para remover o prisma.

Com a técnica de *spin coating* foi possível determinar as condições de rotação, tempo e quantidade de solução com as quais se produzem filmes com uma boa uniformidade. No entanto esta é limitada pelo efeito dos contactos que impedem que a solução se espalhe junto a estes. Assim, com esta técnica o filme é mais, em geral mais espesso no centro, e junto aos contactos praticamente não existe filme. A espessura máxima do filme obtido com esta técnica foi de 140nm e a mínima foi de 34nm. Nos testes de adesão estas amostras obtiveram resultados melhores que os da deposição por pulverização, excepto na força necessária para remover o prisma.

As amostras obtidas por *dip coating* apresentam uma espessura média de 1739,85nm, um valor muito elevado, para além da elevada rugosidade do filme. Nos testes de adesão, apresentam os piores resultados na delaminação e a menor força para remover o prisma, mas na percentagem de adesivo que permaneceu na célula, são as amostras com melhores resultados.

Com estes resultados pode-se concluir que o filme obtido por transferência apresenta boas propriedades para a sua utilização como promotor de adesão na superfície das células solares da Magpower. O filme é muito homogéneo e de espessura reduzida, propriedades que os filmes obtidos pelas outras técnicas não apresentam, daí nos testes de adesão os resultados serem relativamente inferiores para estas amostras.

6. Perspectivas futuras

De um modo geral propõe-se como continuação do estudo efectuado a realização de ensaios que permitam melhorar a uniformidade dos filmes por pulverização e por spin coating.

No caso da técnica por pulverização é aconselhável a utilização de uma solução mais viscosa, pois consultando a literatura encontram-se exemplos de aplicação por pulverização de fotoresiste [24] e silicones [25], para além da tradicional tinta aplicada por pistola pulverizadora manual. Estes fluidos têm em comum o facto de apresentarem viscosidades mais elevadas que a solução estudada. Para além da alteração da viscosidade da solução, podem ser utilizadas algumas estratégias de modo a conseguir obter baixas espessuras, como o caso da utilização de um obturador (*shutter*) e movimento do próprio substrato para controlar a quantidade de solução pulverizada e consequentemente a espessura do filme.

Em relação à técnica de *spin coating*, o facto da amostra apresentar uma grelha de contactos impede a perfeita homogeneização do filme, mas talvez recorrendo a uma solução mais viscosa que preencha melhor o espaço na zona entre contactos, seja possível obter um filme mais homogéneo. Seria por isso interessante verificar a influência da viscosidade da solução na uniformidade e espessura dos filmes, controlando simultaneamente a velocidade de rotação, o tempo e quantidade de material e ou sistema de solventes.

7. Bibliografia

- [1] Consultado a 10 de Março de 2011. Disponível em : <http://www.isuzuglass.com/development/cpv.html>
- [2] V. D. Rumyantsev, "Terrestrial concentrator PV system", vol. 130, ed. Concentrator Photovoltaics: Springer Series in Optical Sciences, 2007, pp. 151-174.
- [3] A. L. Antonio Martí, *Next Generation Photovoltaics*: IOP Publishing, 2004.
- [4] Consultado a 7 de Março de 2011. Disponível em : <http://spie.org/x41195.xml?ArticleID=x41195>
- [5] S. H. Antonio Luque, *Handbook of Photovoltaic Science Engineering*: Wiley, 2003.
- [6] E. D. Christopher E. Valdivia, Denis Masson, Simon Fafard, and J. C. Andrew Carlson, Trevor J. Hall, Karin Hinzner, "Optimization of antireflection coating design for multi-junction solar cells and concentrator systems ", apresentado em International Conference on Applications of Photonic Technology, Montréal PQ , Canadá, 2008.
- [7] S. Ebnasajjad, *Adhesives Technology Handbook*: William Andrew Inc, 2008.
- [8] P. Cognard, *Adhesives and Sealants*: Elsevier, 2006.
- [9] *Advanced Silicone Photovoltaic Encapsulants*, 2010. Disponível em: http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/Advanced_Silicone_Photovoltaic_Encapsulants_-_FuturePV.pdf
- [10] M. C. A.V. Pocius, *Surfaces, Chemistry and Applications* vol. 2: Elsevier, 2002.
- [11] E. M. Petrie, "Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates", *Metal Finishing*, 2007.
- [12] G. L. Witucki, "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes", *Journal of Coatings Technology*, vol. 65, pp. 57-60, 1993.
- [13] E. M. Petrie, *Handbook of Adhesives and Sealants*: McGraw-Hill, 2000.
- [14] "A guide to silane solutions" ed: Dow Corning. Disponível em: <http://www.dowcorning.com/>
- [15] "Dow Corning(r) 1200 OS Primer Clear Material Safety Data Sheet", ed. 2008.
- [16] P. Micheli, "Understanding How a Spray Gun Atomizes Paint", ed. 2003.
- [17] Consultado a 18 de Fevereiro de 2011. Disponível em: <http://www.pages.drexel.edu/~rjw43/ISAHVLP.html>
- [18] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 394-412, 2009.
- [19] Consultado a 8 de Março de 2011. Disponível em: http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm
- [20] Consultado a 28 de Agosto de 2011. Disponível em: <http://ahk-service.de/en/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating.html>
- [21] H. B. L. Bárdos, "Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 6705–6713, 2010.
- [22] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*: Academic Press Limited, 1992.
- [23] "Dow Corning 1200 OS Primer - Product Information", ed. 2009.
- [24] P. M. S. Nga P. Pham, Joachim N. Burghartz, "Spray Coating of AZ4562 Photoresist for MEMS applications". Disponível em: <http://www.ims-chips.de/content/pdfpublicationorig/505orig.pdf>.
- [25] K. Choonee, *et al.*, "Post processing of microstructures by PDMS spray deposition," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 155, pp. 253-262, 2009.

